目　录

前言

第一章　绪论 ······ 1

1.1. 在催化研究中波谱学的应用范围 ······ 1

1.2. 波谱学在沸石催化剂研究中的应用 ······ 9

文献 ······ 20

第二章　红外光谱 ······ 21

2.1. 引言 ······ 21

2.2. 理论 ······ 24

2.3. 解释 ······ 35

2.4. 谱带强度 ······ 38

2.5. 表面取向 ······ 40

2.6. 实验技术 ······ 41

2.7. 红外光谱在吸附和催化研究中的应用 ······ 50

2.8. 小结 ······ 65

文献 ······ 65

第三章　拉曼光谱 ······ 68

3.1. 引言 ······ 68

3.2. 拉曼效应理论 ······ 73

3.3. 实验注意事项 ······ 82

3.4. 拉曼光谱在吸附与催化研究中的应用 ······ 89

3.5. 其它应用 ······ 97

3.6. 小结 ······ 99

文献 ······ 99

第四章　漫反射光谱和光声光谱 ······ 102

4.1. 引言 ……102
4.2. 理论 ……103
4.3. 实验注意事项 ……116
4.4. 仪器设备 ……135
4.5. 应用 ……138
4.6. 小结 ……151
文献 ……151
第五章 穆斯堡尔谱 ……154
5.1. 引言 ……154
5.2. 理论 ……158
5.3. 实验方法 ……180
5.4. 应用 ……192
5.5. 小结 ……211
文献 ……212
第六章 电子自旋共振谱 ……217
6.1. 引言 ……217
6.2. 理论基础 ……219
6.3. 实验注意事项 ……237
6.4. 应用 ……251
6.5. 小结 ……259
附录 ……260
文献 ……279
第七章 核磁共振谱 ……281
7.1. 引言 ……281
7.2. NMR理论 ……283
7.3. 实验注意事项 ……296
7.4. 应用 ……304
7.5. 小结 ……314
附录 ……314
文献 ……316

第八章　X-光电子能谱………………………………………………317
8.1. 引言 ……………………………………………………317
8.2. 概述 ……………………………………………………318
8.3. 理论 ……………………………………………………324
8.4、实验仪器设备及操作方法 ……………………………………350
8.5. 应用 ……………………………………………………360
8.6、小结 ……………………………………………………378
文献 ……………………………………………………………379

第一章　绪　论

1.1. 在催化研究中波谱学的应用范围

催化剂的开发是一个复杂过程，其中包括诸如基础科学、直观知识、筛选程序和工艺技术等多种因素。催化剂的技术与科学相辅相成、共同发展。例如，利用负载双金属簇的技术进步，大大促进了合金与多金属体系的基础研究。同样可以想见，在较为彻底明瞭某一催化反应的结构与机理细节的情况下，必将直接或间接地导致开发出性能更为优良的新催化剂。

催化剂性能的最灵敏探针依然是催化反应速度与选择性。虽然这些宏观考察足以确定所研究的某种催化剂性能的优劣，但是，为了在推论反应机理时消除模糊概念，需要对动力学分析辅以微观信息，这些信息包括活性中心的性质、中间化合物的结构与反应活性、毒物鉴定等，它们的获得，则须仰赖于波谱学方法。

催化作用被阐明是一个动力学过程。因此可以预期波谱学用于多相催化研究，将会对稳态和动态反应条件下得到的反应中间化合物提供信息。但是，已经明确鉴别出中间化合物的文章很少，这表明欲达到这一目的十分困难；尽管如此，认识到除去研究中间化合物以外的其它各类波谱学实验仍然能够推动催化研究的进展，是十分重要的。较为常见的是研究与气相呈平衡态的吸附相，因为如果吸附物种能够探测与之键合的吸附中心的结构，或者可以预测或证明随着温度的提高和压力改

变、加入的第二反应物呈反应活性时，则吸附相与催化作用直接相关。不过给出波谱信息的稳定吸附物种常常和活性中间物共存，后者的表面浓度很低，难以监测；即便在这种情况下，由于实验提供了工作催化剂的表面结构与组成的信息，还是可以和催化行为关联的，所以采用波谱技术研究吸附时（物理吸附、化学吸附、可逆吸附和不可逆吸附等），总会提高我们认识催化作用的能力，因而成为催化科学必不可少的一个组成部分。

在逐一详述各种波谱学之前，曾试图把它们各自的研究范围都置于催化研究的全谱范围内作一些讨论，并使各种波谱技术之间彼此关联。图1-1为一催化反应器简图，展示出催化领域中的许多重要通性。在反应过程中催化剂是一种能够提供一条低活化能的新反应路线但不消耗其本身的物质，从而以较快的反应速度获取目的产物。由此从逻辑推理上首先提出的问题必然是："什么是新反应路线"？对此，一般采用反应器模拟反应物与产物之间的转换关系加以回答，这种方法称为化学动态法。对于产物与反应物之间的因果关系，经典的稳态分析的含糊之处虽然可以通过同位素示踪法与非稳态反应分析求得解决，但即使在理想条件下也得不到表面中间产物的结构信息与活性中心的性质，而且单有动力学的数据也全然不能回答"为什么反应路线会发生改变"的问题。

就固体催化剂来说，只有当其直接与反应气体接触时才会提供新的反应途径，所以应把注意力直接集中于气-固界面。可以说，没有气-固界面就没有多相催化。虽然固体表面的物理表征、特别是表面积测量，已经得到很好地开展，但是波谱学在催化剂和气-固界面的化学表征领域中的发展，已经和必将继续对多相催化产生重大的影响。

催化剂表征可以取多种形式，每一种都程度不同地与主要目标、即界面化学相关联。固体的体相表征是一门发展成熟的实验科学，它是认识催化剂化学行为的出发点。实际上，表面也的确建筑在表面下的体相基础之上；但是很难从体相性质之中提取出表面化学、或确定表面化学，于是促进了对表面的直接观测，其中包括表面的化学组成、结构、电性质、以及化学特征，因此各种市售的具有表面专属性的实验手段似乎是最为重要的。

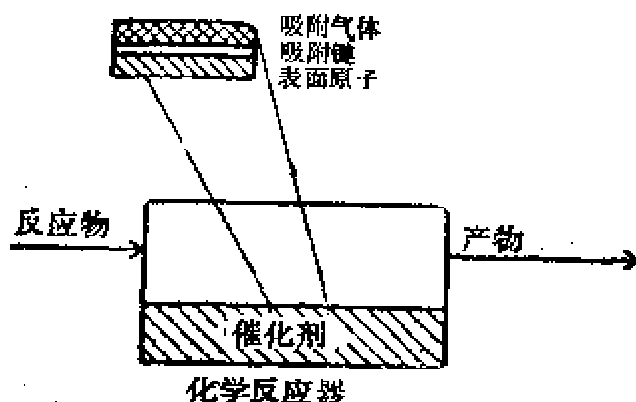


图 1-1　气-固界面示意图

波谱技术的应用也具有层次性。催化剂放入反应器之前，即便在最佳条件下进行分析，其结果也不过是描述工作催化剂前身物的表面化学。这种信息与体相表征相比，能更直接地与将要参加反应的催化剂的有关问题进行关联，但是，甚至固体表面组成的化学计量也会随着气相变化而改变，这种观察强调了需要在吸附过程中、甚至是反应过程中进行原位表面表征。在图1-1中，我们可看到反应器内的气-固界面，该界面的展开（放大）图呈现三个有意义的区域：固体表面、被吸附分子、真正界面（即气—固键）。为了以原子尺度研究这些区域，我们必须观察各频段的电磁辐射与界面的相互作用，即必须进行各种波谱实验。与此同时，还必须证实观察到的化学行为是否是催化上重要的化学性质。要回答这个问题，必须将有关界面的知识与有关分子（尺寸）阶跃和反应速率的知识结合起来。这

今为止，通过瞬时改变反应物浓度、同位素混合物、温度等因素对反应体系进行扰动，并将界面和反应的动态响应加以比较，是达到这一目的最成功的办法。按照弛豫时间（相当于动力学分析需要的时间）可以区分动力学上重要的表面物种。重要的是要认识到，达到这一目的的关键是需要对这些表面物种有足够的波谱灵敏度。

通过上述途径所提出的这些基本问题的答案，将会构成使催化发展成为一门预言性科学的基础；但是，这一比较基本的途径仅代表催化研究与开发的一窄小部分，就一个实际化学反应器来说，则必须考虑随着时间的演变，催化剂的催化行为受到诸如杂质、操作条件失常、副反应、以及催化剂本身变化等因素的影响而发生变化。此外，如需在有限时间内解决某些问题和发展某些新工艺，常常不必以完全瞭解催化加工过程为前提，而是按所能得到的最佳信息作出选择。再者，应用研究的紧迫性，也迫使人们优先关注与催化剂的催化活性和界面直接有关的信息。波谱学应用于基础研究的那些优点，也同样适用于应用研究和开发。某些相关参数，例如吸附气体的红外频率或X射线光电子能谱峰的相对强度，可以根据不同催化剂指示的差异和推荐的催化剂最优化经验流程而控制实验程序。各种波谱技术对应用研究的独特优点将在以后各章中作适当的讨论。

应用于催化研究的理想波谱学，应不仅能鉴别吸附物种，还能提供有关吸附分子和表面原子的分子间键合和分子内键合、吸附分子的运动、以及表面原子的对称性和氧化态等信息，此外，还应能够在宽广的温度、压力范围内得到不受气体或催化剂体相干扰的谱图。虽然不存在这种理想的波谱学，但后面各章讨论的若干种波谱学，如果使用得当，仍能提供大量所需要的信息。

表 1-1　各类波谱学比较

波谱学	跃迁能量 eV①	跃迁类型	样品大小（尺寸）或形式	应用范围		重要信息		
				压力atm (1×10^5Pa)	温度，℃	固体表面	分子表面键合	吸附分子结构
红外	$(50\sim2.5)\times10^{-2}$	振　动	10～100mg压片	0～1	<200		×	×
拉曼	$(50\sim0.6)\times10^{-2}$ ②	振　动	100mg，粉末	0～1	<1000			×
可见/近红外	0.5～6.5	电子振动	1～1000mg，粉末	0～1	<300	×	×	×
穆斯堡尔	$10^4\sim10^5$	核	50～500mg	$0\sim2\times10^5$	<1500 ③	× ④		
ESR	$(14\sim3.8)\times10^{-5}$	电子自旋	100～500mg粉末	0～10	<300 ⑤	×	×	×
NMR	$(2.5\sim8.3)\times10^{-7}$	核自旋	1～5g粉末	0～5	<400	×	×	×
X射线光电子	0.1～1500	键合电子到连续光谱	～0.1cm²表面	$0\sim10^{-4}$	<2500	×	× ⑥	×

注：①—$1eV=8065.7cm^{-1}=2.418Hz$。
②—入射和散射的能量范围约为2eV。
③—取决于同位素和样品。
④—探测样品中全部穆斯堡尔原子，因此达到高表面灵敏度需要在表面上富集穆斯堡尔原子。
⑤—在高温限受到顺磁物种弛豫时间的强烈影响。
⑥—此种键合最好采用紫外光电子能谱(UPS)观察。

各种波谱学的适用性和局限性汇列于表1-1。第一行表示涉及每一专门波谱学的量子跃迁类型，多数情况下，测量的参数是与两个同类（即振动、电子自旋、核等）能级间的跃迁有关的能量，第二行标出这些跃迁的能量范围。因为光电子能谱是原子从某一电子能级跃迁到非束缚态（自由态），即发射一个光电子，所以对于上述通则是个例外。光电子能谱使用的激发辐射源和检测方式也有别于其它波谱学，换言之，所有我们要研究的其它波谱学是监测辐射的吸收、发射（或散射）与能量之间的关系，而光电子能谱则测量光（X射线）致发射的光电子动能。

任何一种波谱技术都很难对各种催化剂的操作温度和压力全范围适用（见表1-1第4和5行）。压力范围常常因为被检测的光量子或电子的气相吸收而受到限制。由于即使在最合适的压力条件下，电子的平均自由程也很小，所以这个问题对于光电子能谱尤为苛刻。就穆斯堡尔谱而言，核跃迁与催化剂有关而和气相无关，因为这一点以及γ辐射的穿透本领，这种波谱几乎没有压力限。因为能级集居效应或弛豫效应，多数波谱学都有温度上限。对于热能可大于两个能级间跃迁能的波谱学，例如NMR和ESR，其温度的限制最大。红外（拉曼）光谱在高温下测量的是发射（反斯托克斯拉曼线），而不是吸收（斯托克斯拉曼线），原则上可以绕过这个问题，这是因为在此种情况下，受激的振动能级变成填充的能级。穆斯堡尔谱的核跃迁明显太大，以至不受热效应的影响；但是由于无反冲分数的降低，仍然存在一个温度限。观察γ射线荧光（穆斯堡尔谱）的极小自然线宽，需要将反冲的（发荧光的）原子锚定在固体的剩余部分上，从而使反冲能消耗到最低程度。在较高温度下，固体中穆斯堡尔原子的较高均方位移降低了无反冲吸收的

几率。

各种波谱学对所研究的样品的大小（尺寸）、形状和性质都有所限制。比如ESR谱要求样品含有未偶电子、具有穆斯堡尔效应核的原子仅仅是少数，诸如此类的基本限制必然约束能够应用这些波谱技术的催化剂（或吸附剂）的种类，诚然这是我们看到的实际事实。但是有一些分子或原子具有这些波谱技术所需要的性质，如果把它们用作探针，则上述对催化剂应用波谱技术的限制就会大为减少。例如多种多样催化剂上的吸附中心性质，可以通过测量被吸附的NO的ESR谱加以探测；再有，因为铁是一种优良穆斯堡尔原子、如将其离子交换到氧化物表面上、或与金属催化剂形成合金，则可用以探测其附近的局部表面化学。

本书所述的各种波谱技术，要求样品的形式可以取粉末或压片（非常类似于实际催化剂），但必须仔细控制颗粒大小和锭片的厚度，以免过散射和吸收。对于如像穆斯堡尔谱使用的强穿透能力辐射源，因为体相中穆斯堡尔核易被检测且不提供表面信息，所以使负载的吸收原子达到高的表面/体积比也是十分重要的。光电子能谱的问题刚好相反，发射的光电子仅能穿透固体1～10nm，这种情况决定了此项技术具有很高的表面灵敏度；但是这也意味着它仅能分析多孔催化剂的外表面，而发生催化作用的主要部位却在孔内。

各种波谱学的应用拟分章叙述，不过在表1-1的最后一行加了某些说明。如若仔细而巧妙地选择研究体系，有可能把各种波谱用于图1-1所示界面的全部三个区域，而就每种波谱来说，只能在界面的一个部分或多个部分找到其一般应用或专门应用。红外光谱、拉曼光谱、ESR谱主要用于测定吸附分子内部的结构与键合。当发生吸附时，从观察到的结构与键合的变

化，往往能导出有关吸附中心的推论。可见光谱、穆斯堡尔谱和X光电子能谱能对表面组成和吸附中心提供更为直接的信息。NMR一般用于研究表面上的分子运动，偶尔也研究吸附分子与表面之间的键合。

红外光谱的主要优点是具有广泛的使用性能，几乎适用于所有的分散金属催化剂或氧化物催化剂。振动光谱提供分子结构的基本信息，所以人们把许多有关红外光谱的书籍称之为"分子结构"专著。从拉曼光谱可以得到与红外光谱同样的结构信息，对于许多催化剂，不同的选律可能使用扩展频率范围（相对于红外光谱可选的频区）；不过这种能力在很大程度上由于灵敏度损失可观而被抵销。紫外-可见光谱能够用以测定过渡金属的区域对称性和氧化态，是一种探测离子所在位置类型的灵敏手段；然而这种光谱的应用范围并不局限于被测体系的过渡金属，也可以扩展到测量吸附分子的电子光谱。吸附分子的电子结构发生微扰，与其说是一种例外，还不如说是规律，而且只有紫外-可见光谱能够给出有关电子基态、以及其激发态的直接信息。在我们所讨论的各种波谱之中，ESR谱可能是最灵敏的技术，对于所研究的催化剂-吸附剂体系，简单证明顺磁性离子或原子的存在就可以成为重要的结构信息，在有利条件下，也有可能确定吸收原子和分子的电子结构、几何结构、对称性、以及反应性能。NRM谱对表面研究的重要应用是跟踪弛豫现象而不在于结构，从中有可能推断表面上的分子运动与磁性的相互作用。穆斯堡尔谱的特点是其对原位实验的适应性与其对穆斯堡尔原子的化学环境的灵敏性，可以用来检测氧化态、配位数和对称性，以及合金的形成、合金颗粒大小等；但是，如果想详细进行解释，则常常比较复杂。光电子能谱因为强度很大而应用广泛，可用于研究表面或表面上除氢以

外的任何元素，提供表面各组分含量及化学态方面的信息。虽然目前对多孔材料进行精确的定量分析和解释化学键合仍然是一个研究课题，但是这一波谱技术还是揭示出了大量有用的化学信息。

以上列举的应用范围不无遗漏，这里仅说明每种波谱学对于催化剂研究的重要性及其特殊的优越性。为了加深这方面的理解，我们不妨引用下述的一些具体应用实例加以进一步的说明。

1.2. 波谱学在沸石催化剂研究中的应用

为了说明波谱学在催化研究中的重要性，我们打算对应用六种波谱技术于一种催化剂(沸石)所得到的信息加以考察。这些孔窗结构的结晶硅酸铝，其在工业上的应用是催化史上最重要的发展之一。实际上，今天各种催化裂化操作过程都在使用沸石分子筛。这类催化材料在工业上迅速得到承认，与努力了解它们的显著功效的许多侧面也是并行不悖的。Venuto和Landis[1]的精辟述评，为我们提供了一篇沸石催化化学的样本，有关沸石的一般资料可以从三次国际沸石分子筛会议论文集[2a−c]和Breck的近著[3]中找到。

1.2.1. 结构阐述

因为沸石结构常常对沸石的催化活性和选择性起着重要作用，所以测定新沸石的结构、以及检测该种沸石材料在合成和使用过程中结构发生的变化是至为必要的。给定某一种沸石的结构，常常以收集其X射线衍射数据（如有可能时采用单晶收集)为基础，图1-2为A型和八面沸石型两种类型沸石的轮廓图，X型和Y型是八面沸石的两个亚种。虽然衍射技术已经获得了其它方法所不能取得的大量结构信息，我们还是希望能够增补

新型沸石的资料和有一种较为常规的结构分析方法。Flanigen 等[4]已经证明，2000～1300cm⁻¹频区的红外光谱是指示沸石骨架结构特征的灵敏手段。

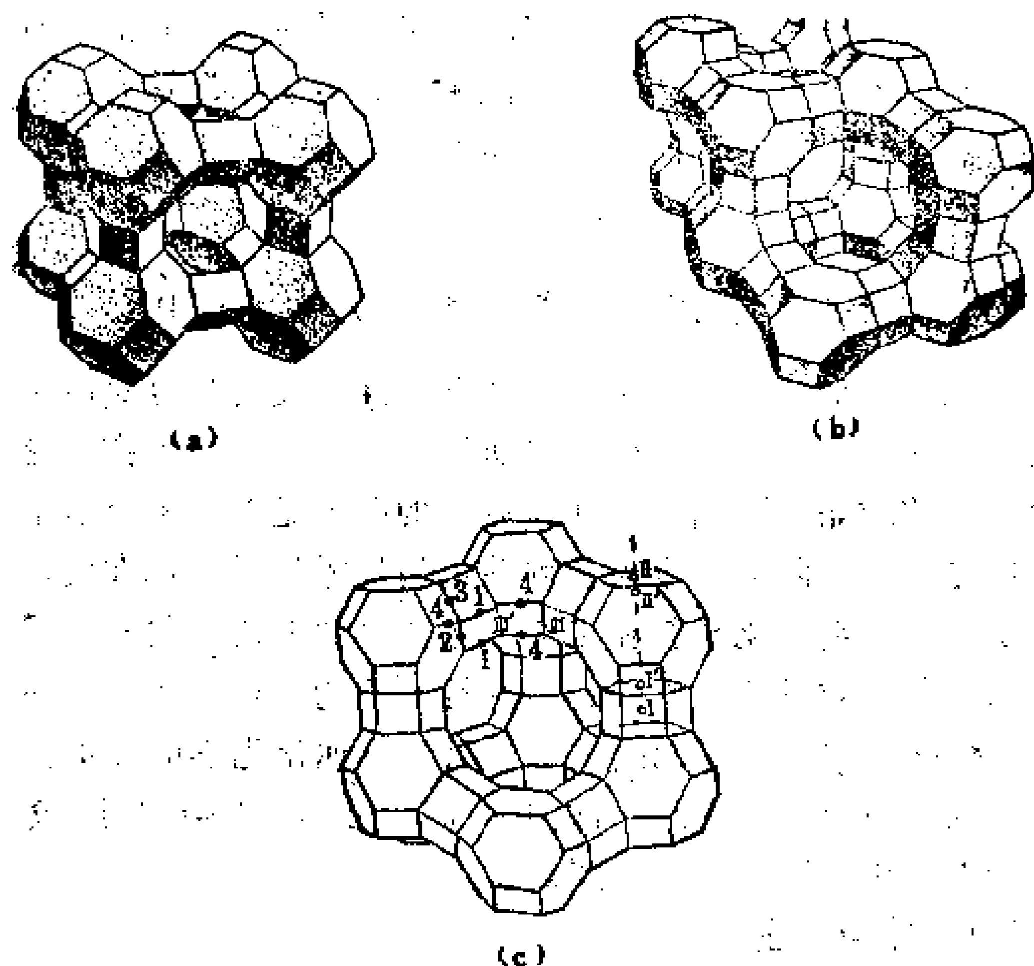


图 1-2　沸石结构轮廓图

(a)—A型沸石；(b)—八面沸石（X型和Y型）；(c)—八面沸石上的阳离子位置（罗马数字）和不同氧离子（阿拉伯数字）

图1-3描绘了三种沸石和羟基方钠石的红外光谱，表1-2给出沸石的红外归属。由谱图可见，两种硅酸铝比较时，只有某

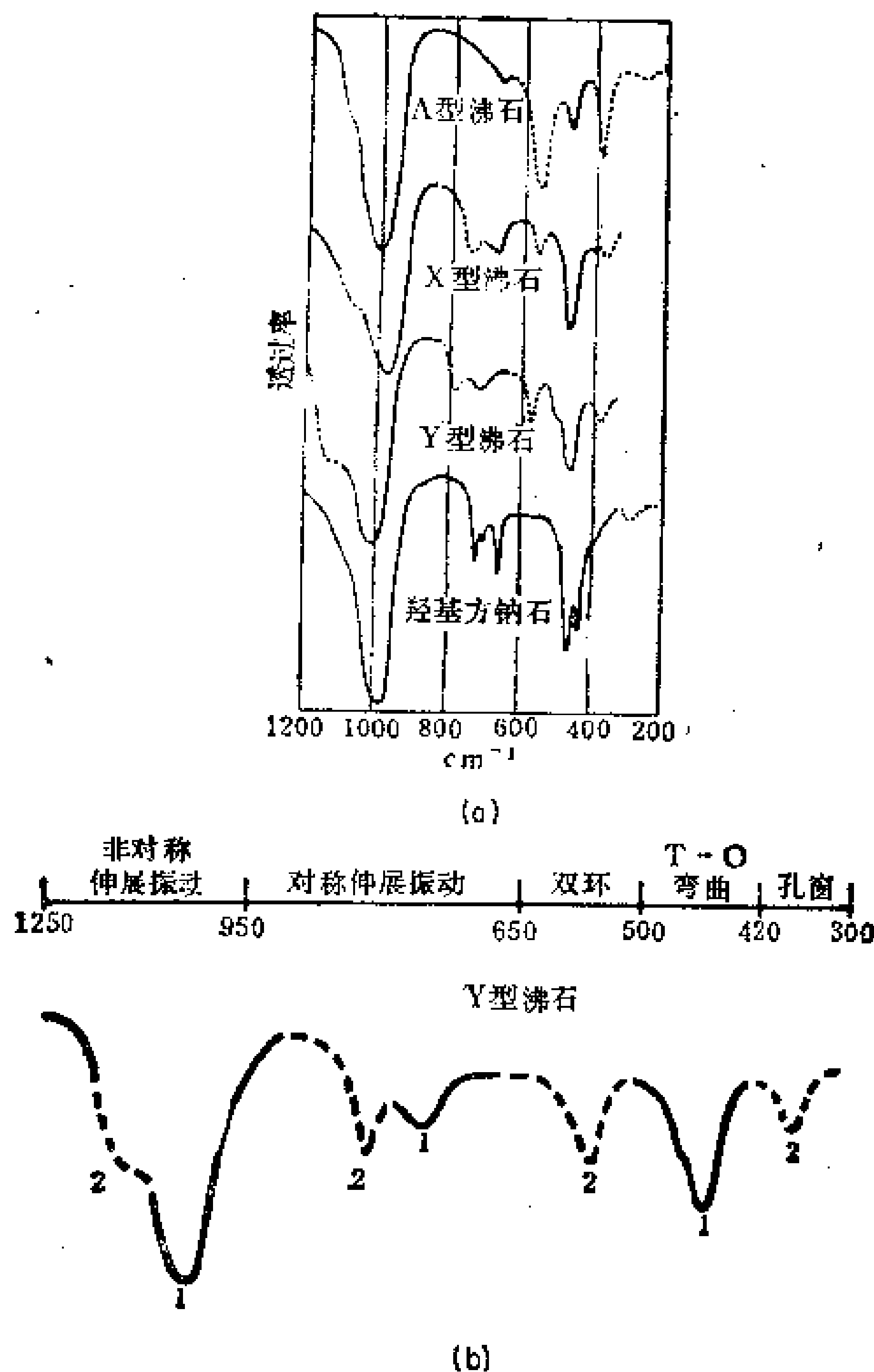


图 I-3 几种典型沸石的红外光谱

(a)—沸石和羟基方钠石红外光谱；(b)—Y型沸石红外谱带的归属：1为内四面体，2为外四面体〔见"Molecular Sieves"Vol. 1, P. 201(1973)〕

些谱带发生频移，其它谱带表现为结构不灵敏。沸石的基本结构单元为硅-氧四面体和铝-氧四面体，均称为TO_4四面体。Flanigen等曾经指出，外四面体振动、例如双环和孔窗上的四面体振动是结构灵敏的（如图1-3虚线所示），其它内四面体振动则是结构不灵敏的（图1-3实线所示）。例如，因为方钠石没有双环，所以在它的红外谱图上看不到归属于双环结构的500～600cm^{-1}谱带。此外，对于沸石的Si/Al比、阳离子位置和结晶度的变动，红外谱带也是颇为灵敏的。

人们可以期望拉曼光谱能够补充红外光谱的研究结果，但是事实上，沸石的多数振动模是非拉曼活性的，其谱图一直低到～500cm^{-1}还没有呈现出强谱带。Angel[5]的研究表明，在500±10cm^{-1}处沸石有一相对于强拉曼散射是中等强度的谱带，石英和方钠石上也在此相似频区发现有拉曼谱带，这是在归属于结构不灵敏的T-O弯曲振动的红外光谱区看到的拉曼谱带，因此所有的拉曼谱带都出现在相类似的光谱区是不足为怪的。

表 1-2 沸石红外光谱归属，cm^{-1}

内四面体		外四面体	
不对称伸展振动	1250～950	双环振动	650～500
对称伸展振动	720～650	孔窗（口）	300～420
T-O弯曲振动	420～500	对称伸展振动	750～820
		不对称伸展振动	1050～1150
			肩峰

尽管拉曼光谱不像红外光谱是结构测定的有用工具，但和荧光光谱联用也已经有效地用来研究过沸石晶化机理。McNi-

col和Loos[6] 在合成A型沸石的制备溶液中观察到了$(CH_3)_4N^+$离子的拉曼谱，诱导期内固相在754cm^{-1}处呈现一弱谱带，归属于强N-C对称伸展模。结晶开始，754cm^{-1}处谱带的强度减弱，769cm^{-1}处的新带强度则渐增，根据对封闭在方钠石中的$(CH_3)_4N^+$离子所观察到的类似谱带，McNicol和Loos认为该拉曼谱带是由于四甲基胺离子被封闭在沸石笼子之中引起的。

作为这一研究的另一部分、在晶化过程中跟踪Fe^{3+}的荧光谱随时间变化的关系，四配位的Fe^{3+}有一很强的特征频谱，沸石晶化期间其强度大大增强，晶化期间的任何时刻得不到胶体体系液相的Fe^{3+}荧光讯号。由于拉曼和荧光的结果都只在固相显示明显的变化，所以McNicol和Loos[6] 断定结晶是在固相凝胶中形成的，这与Breck和Flanigen[16]的观点是一致的。

由于沸石的许多重要催化性质与其酸性功能有关，所以有相当多的工作致力于这类结晶材料的H^+研究。这些酸性质子通常来源于预交换在沸石上的铵离子热解。Delgass等[7]在一篇涉及X射线光电子能谱（XPS）的初步研究工作中证明，沸石中的氮氮与典型的铵盐氮极其相似，试样加热到150℃时，由于沸石中的铵离子分解而形成NH_3和质子（或羟基），所以其N(1s)峰强度下降；残留NH_4^+的N(1s)内层结合能向高结合能端位移近1.1eV，这可能反映了水对氮原子位置上晶格势能的影响。

沸石骨架上的质子位置，早已是大量红外光谱和X射线衍射研究过的课题[8~10]，3650和3550cm^{-1}两个主红外谱带分别归属于和八面沸石结构的氧1和氧3（图1-2）连接的质子的ν_{OH}。有一些波谱研究是在催化反应过程中进行的，Ward的工作便是其中之一[11]。他考察了异丙苯在HY沸石上裂解时3650和3550cm^{-1}谱带的行为，温度低到250℃时，3650cm^{-1}带受到

异丙苯影响，大概是生成了羰离子中间物的缘故；较高温度时，3550cm^{-1}羟基带变得明显活化、或者倾向于与异丙苯反应。试图推测这些观察到的羟基具有活性中心的功能，但这种解释遇到了问题，因为晚近的一些研究[12]已经证明，异丙苯裂解初期的活性下降，远比不同催化剂预处理后酸性羟基浓度的下降慢得多，所以对此可以假定，是仅有部分羟基涉及到反应。

宽线核磁共振技术为Y型沸石的质子提供了有关结构的补充信息。因为共振吸收曲线的宽度决定于具有核自旋的两核之间的核间距大次幂的倒数，因此有可能测定质子和其它如钠、铝等核之间的距离。Stevenson[13]已经证明质子与铝核之间有显著的磁相互作用，算得核间距为2.38±0.03Å（Å＝0.1nm)。X射线衍射测得了Al—O键长和Si—O键长，Stevenson[13]从几何学角度推断O—H键长0.1nm、Al—O—H键角116°，示如图1-4。

沸石上质子的移动也已用NMR作了测定，Mestdagh等[14]测得的跳变频率，300℃时约为3×10^{6} s^{-1}，450℃时约为2×10^{7}s^{-1}。他们使用的模型是假定质子相对于Fe^{3+}杂质的顺磁性连续区作各向同性扩散。鉴于上面对异丙苯在沸石上裂解讨论的观点，注意到在反应条件下“活性中心”随着质子迅速

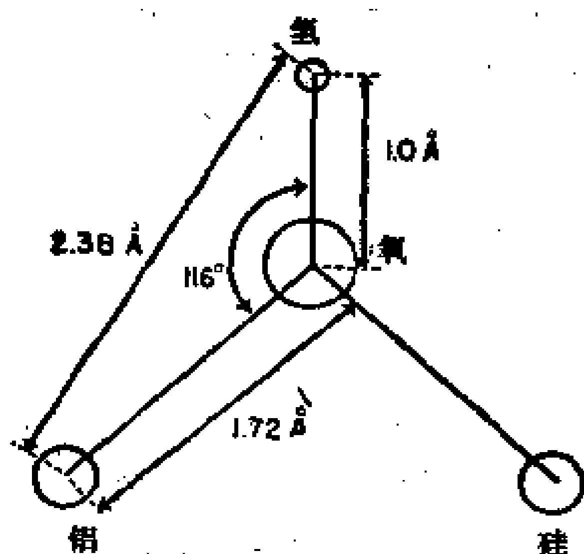


图 1-4　Y型沸石中氢离子的局部环境[13]
1Å＝0.1nm

从一个氧离子移动到另一个氧离子而一直处于变动状态之中是十分重要的。除此而外，把在25℃记录得到的样品的羟基红外光谱与该样品在300～500℃所得到的催化数据相关联显见是不妥的。

1.2.2. 阳离子配位和氧化态测定

人们早就知道沸石中阳离子对酸性中心的形成及其稳定方面所起的作用，但对过渡金属作为催化剂的重要性直到现在才有了较为全面的理解。处于沸石空腔内的过渡金属，通过与骨架氧离子配位或与已经进入结构之中的其它配位基配位（或者是这二者的结合）可以实现稳定化，过渡金属离子的能级当然要由配位场的对称性决定，因此可用波谱学推断阳离子的配位情况。现引用文献上三个例子用以说明穆斯堡尔谱、ESR、可见（紫外）反射光谱在这方面的应用。

已经使用穆斯堡尔谱对Y型沸石中铁离子的氧化态和配位情况作过观察。Garten等[15]证明，在400℃经分子氧或氢处理过的样品，可用穆斯堡尔谱跟踪Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)的可逆氧化和还原（见图1-5）。发现Fe(Ⅱ)呈八配位（图1-2的位置Ⅰ）和四配位，在后者情况下，处于Ⅰ′位置或Ⅰ′和Ⅱ′位置的铁离子大概与三个晶格氧离子和一个（第4个）位于小笼子中心处的氧离子或氢氧离子连结。脱水状态时，正如由上面提到的阳离子位置的看法与分子氧受到限制而不能进入小笼子的事实所预料的那样，25℃下不可能把Fe(Ⅱ)氧化到Fe(Ⅲ)。水合状态时Fe(Ⅱ)得到辅加的移动性，因而25℃下有可能被氧化到Fe(Ⅲ)。

尽管仍不能确定铁的配位数，但高温氧化的结果，Fe(Ⅱ)形成一个$Fe^{3+}—O—Fe^{3+}$桥；在350℃下轻微抽空样品，会导致部分Fe(Ⅲ)还原和氧的脱附；氢气存在下升温未能说明有铁离子被还原到元素态。

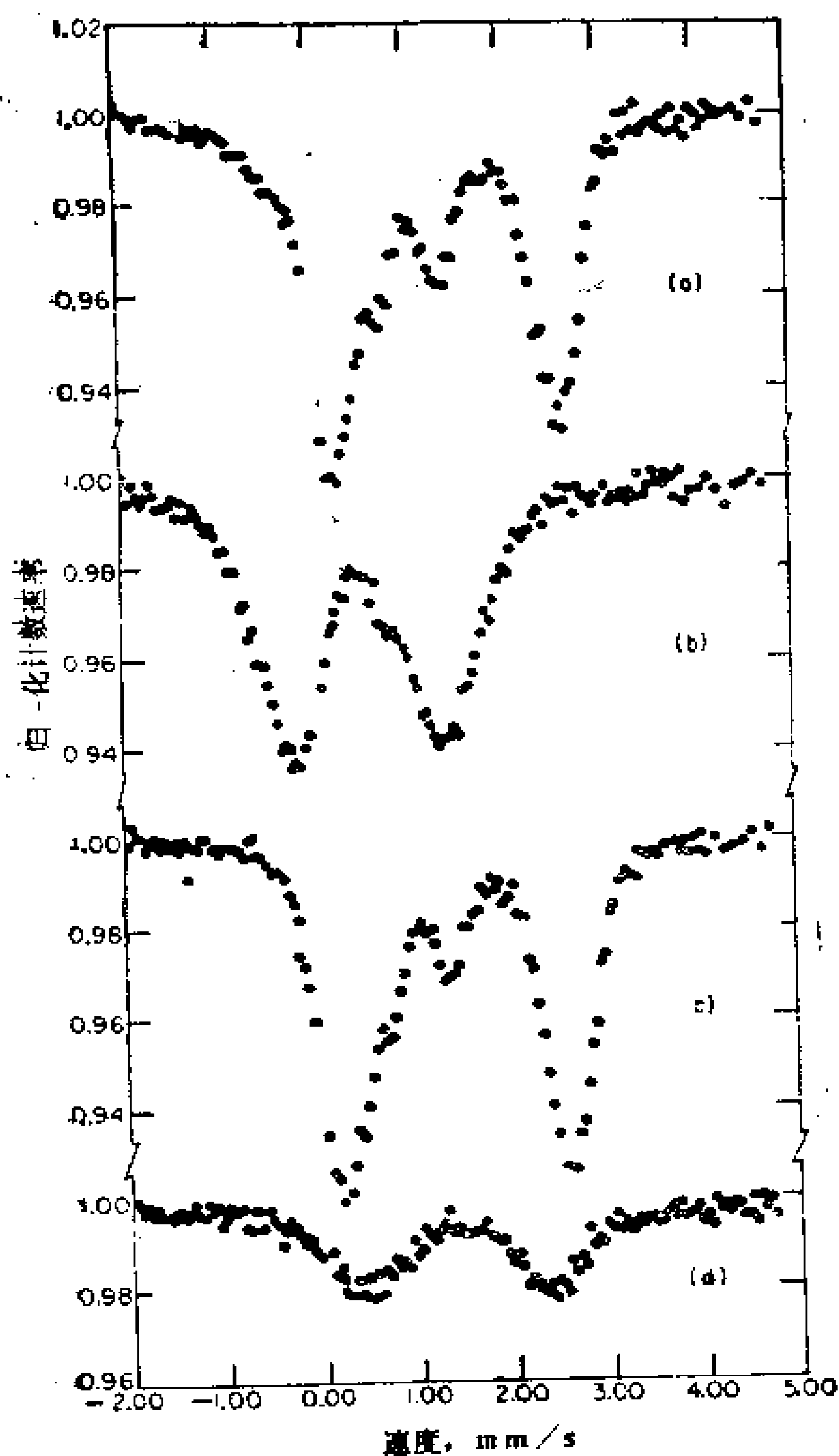


图 1-5 铁Y沸石的氧化-还原[16]
(各谱图都以同一样品在室温下摄得)
(a)—Fe^{2+}-Y在673K下脱水；(b)—673K下氧化；
(c)—673K时H_2中还原；(d)—暴露于15torr H_2O中
(1torr=133Pa)

这一研究清楚地说明了如何应用穆斯堡尔谱学去明确地确定沸石催化剂中铁的氧化态，此种技术还可提供铁离子与骨架晶格的配位信息。Garten 等[16] 的研究结果表明，丝光沸石交换了铁之后，其丙烯氨氧化生成丙烯腈的活性与选择性均比铁交换的Y型沸石高，作者又进一步采用穆斯堡尔谱作了研究，证明两种沸石相应铁物种的化学状态不同，因此认为催化活性可能与这些化学因素以及铁离子在丝光沸石上的可用性的提高有关。

也有人采用可见光谱区的漫反射技术对沸石中金属离子的配位情况作了揭示，Klier等[17]证明，全水合的Co(Ⅱ)A沸石的电子光谱除了650cm^{-1}附近的浅色位移（即蓝移）外，与[Co(Ⅱ)$(H_2O)_6$]$^{2+}$离子的电子光谱相似，因此沸石的 Co(Ⅱ)离子被鉴定为呈六个沸石水分子八面体配位；由于脱水漫反射谱发生变化，作为一级近似，其结果与 D_{3h} 配位场中 d^7 离子一致。Co(Ⅱ)离子显然与六员环中的三个氧原子配位。例如吸附一分子咪唑，引起Co(Ⅱ)沿 C_3 轴移入大笼子，因而生成一种具有特征电子光谱的、近似是四面体的配合物。

在Vansant和Lunsford[18]有关甲基异氰基 Co(Ⅱ)配合物的研究工作中，还可找到鉴别沸石中配合物的其它例子。当脱水Co(Ⅱ)Y沸石吸附了甲基异氰后，检测到了低自旋的[Co$(CH_3NC)_5$]$^{2+}$和[Co$(CH_3NC)_6$]$^{2+}$配合物的ESR 谱，利用图1-6所示的ESR特征谱，可以明确地用来鉴别这两种配合物。从这一研究的结果我们可以得出这样的结论：在沸石的大笼子中形成全配位的配合物是可能的，骨架氧不一定在金属离子的第一配位球（范围）上，在这种情况下可把沸石同时作为溶剂或配合物的阴离子。

还可以从文献中找出大量其它例子，用以论证波谱学在研

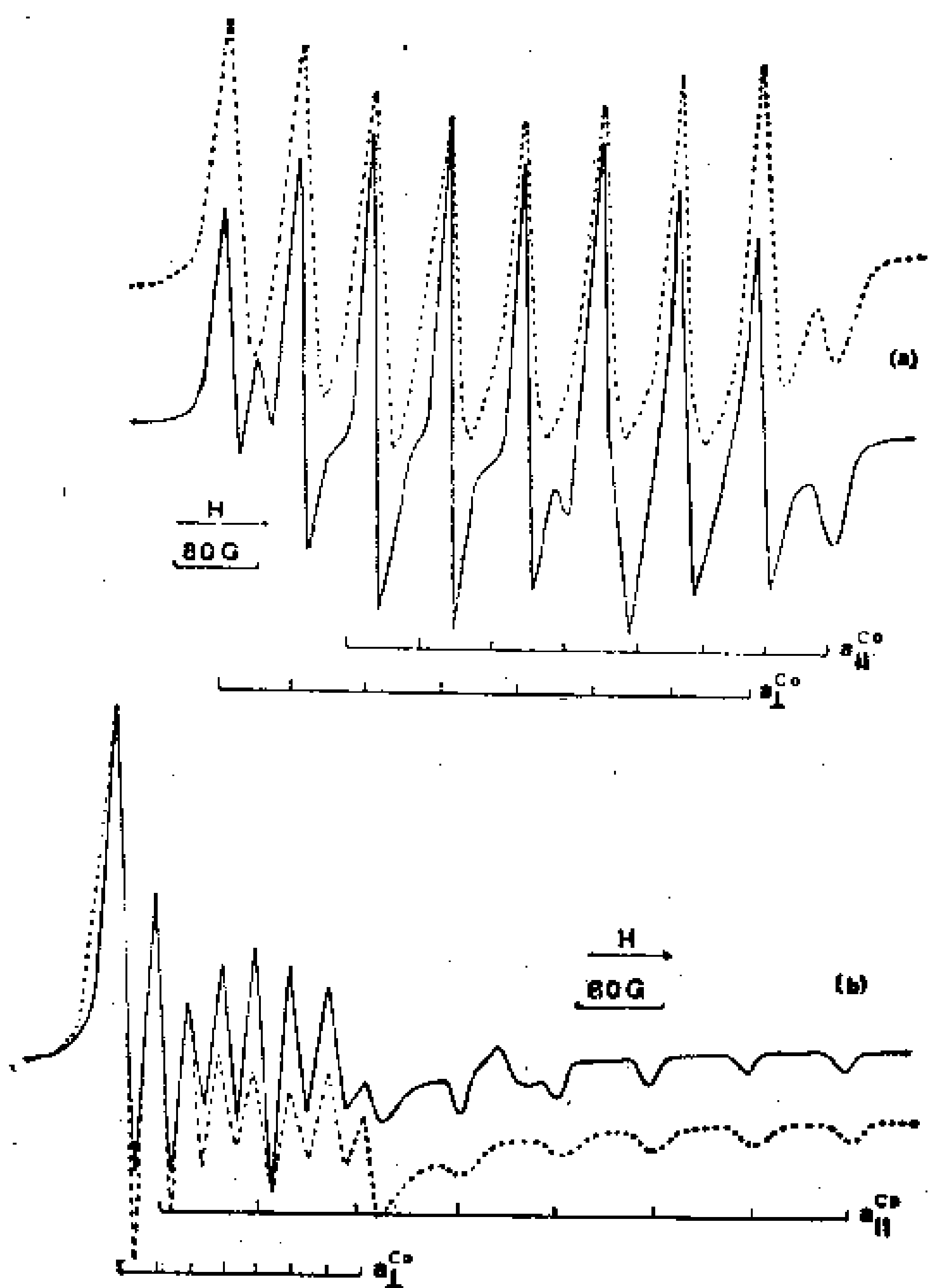


图 1-6 Y型沸石中〔$Co(CH_3NC)_6$〕$^{2+}$(a)和〔$Co(CH_2NC)_6$〕$^{2+}$(b)的ESR谱[18]

实线(—)代表实验谱；虚线(…)代表模拟谱

究沸石催化剂的各个方面的用途。很清楚，对于从合成到反应中间产物的各方面问题、各种波谱学并不能够都提供信息，但是将全部波谱学数据汇集起来，却可极大地增强我们对沸石的生成与其作为催化剂的功能的了解。

在结束本章的波谱学导论与概述之前，我们想比较一下各种波谱学的相对发展程度。红外光谱、ESR、可见光谱和穆斯堡尔谱，从可以迅速购到仪器这点讲堪称是成熟的，具有解释波谱现象的良好理论基础，并有不少成功地用于多相催化剂研究的文献实例。拉曼、NMR和光电子能谱的发展稍嫌不足，激光出现之前拉曼光谱在表面研究方面几乎没有表现出什么前景，今天虽然已经可以通过多种渠道购买商品激光拉曼光谱仪、但其表面应用的文献依然局限于和红外光谱的结果进行比较。NMR的表面研究应用主要限制在表面上的分子运动，多数情况是质子的运动；脉冲傅里叶交换NMR最近才变为商品化仪器，这将会扩大可研究问题的范围。光电子能谱在最近十年取得了迅速发展，其表面灵敏度早为人们熟知，随着商品仪器的采用、有关表面研究的文献已积多成卷，但我们仍然把它归于研究表面不够成熟的一类，原因是光电子能谱在处理弛豫效应和进行非均匀组分的表面分析方面，其理论基础还未得到很好的开展。最后，即便是最可靠的和试验过的波谱学，我们仍然希望能够找到新的使用方法。一般说，傅里叶红外可能会变得重要，红外光谱研究单晶无疑会增多，ESR和可见光谱都可能测定过渡金属离子的对称性，同时它们可以提供比过去已有的更为精确的位置（中心）对称性（至少对某些样品的原位测定是如此），穆斯堡尔谱在反应条件下取得信息的潜在能力还没有被完全认识。

文　献

[1] Venuto, P. B., and Landis, P. S., *Adv. Catal.* 18, 259 (1968)
[2a] "Molecular Sieves," *Proc. Int. Conf., 1st, Soc. Chem. Ind., London, 1967*
[2b] Flanigen, E. M., and Sand, L. B. (eds.), "Molecular Sieve Zeolites American Chemical Society, Washington, D.C., Vol. I (1971); Vol. II, (1971).
[2c] Meier, W. M., and Uytterhoeven, J. B. (eds.) "Molecular Sieves.' American Chemical Society, Washington, D.C. (1973).
[3] Breck, D. W., "Zeolite Molecular Sieves," Wiley (Interscience), New York 1974
[4] Flanigen, E. M., Khatami, H., and Szymanski, H. A., *in* [2b], Vol. I, p. 201
[5] Angell, C. L., *J. Phys. Chem.* 77, 222 (1973)
[6] McNicol, B. D., and Loos, K. R., *J. Phys Chem.* 76, 3388 (1972).
[7] Delgass, W. N., Hughes, T. R., and Fadley, C. S., *Catal. Rev.* 4, 179 (1970)
[8] Ward, J. W., *in* [2b], Vol. I, p. 380.
[9] Jacobs, P. A., and Uytterhoeven, J. B., *J. Chem. Soc., Trans. Faraday I*, 69, 373 (1973).
[10] Olson, D. H., and Dempsey, E., *J. Catal.* 13, 221 (1969).
[11] Ward, J., *J. Catal.* 11, 259 (1968).
[12] Jacobs, P. A., Leeman, H. E., and Uytterhoeven, J. B., *J. Catal.* 33, 17 (1974).
[13] Stevenson, R. C., *J. Catal.* 21, 113 (1971).
[14] Mestdagh, M. M., Stone, W. E., and Fripiat, J. J., *J. Phys. Chem.* 76, 1220 (1972).
[15] Garten, R. L., Delgass, W. N., and Boudart, M., *J. Catal.* 18, 90 (1970).
[16] Garten, R. L., Gallard-Nechtschein, J., and Boudart, M., *Ind. Eng. Chem., Fundam.* 12, 299 (1973).
[17] Klier, K., Kellerman, R., and Hutta, P. J., *J. Chem. Phys.* 61, 4224 (1974).
[18] Vansant, E. F., and Lunsford, J. H., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* 69, 1028 (1973).

第二章　红外光谱

2.1. 引　　言

人们还未发现哪一种光谱能比红外光谱更广泛地应用于表面研究。红外光谱的最有用的部分在电磁波谱的4000～400cm⁻¹范围，其间发生与分子振动频率的共振。最早一种吸附分子的红外光谱，大概是由Coblentz[1]于本世纪初报导的。他的主要兴趣不在于吸附，而在于寻找一种区别矿物中"结晶水"和"结构水"的方法。采用的一些实验方法与现代的吸附研究相似，蛋白石（无定形石英）的脱水和重新水合则是他研究的一个例子[1]。700℃脱水1小时的样品，以大约每天0.06%的速率吸水。一旦与大气湿气达到平衡，在3μ(3333cm⁻¹)处的红外吸收，以和相对湿度的同一方式波动，但滞后大约半天。Coblentz研究的大多数矿物都是结晶的，而且是低表面积的，沸石是一个例外。他观察到，在沸石的情况下当温度升高时，水逐渐地放出；而且水可以被NH_3、H_2S或C_2H_5OH等物质所取代。Coblentz用他的红外光谱结果对矿物分类，将那些显示出类似液态水（结晶水）的红外光谱的矿物（如沸石）区别于那些不显示出水（结构水）的特征吸收谱带的矿物，云母就是后一类矿物的很好例子。

大约40年以后，Terenin及其苏联同事们开始了氧化物表面羟基以及吸附分子与羟基之间相互作用的系统研究[2]。他们的早期研究工作是在近红外或谐波（1000—4000cm⁻¹）频区内

进行的。这一频区允许采用光电检测器，这类检测器比通常用于红外“指纹”频区的真空热偶更灵敏。在该频区也可以采用为升温而设计的玻璃和石英池子，不会出现低于 4000cm^{-1} 时对红外窗口的附带要求问题。因为在低于 4000cm^{-1} 的频区，玻璃和石英不再透光。在50年代，Eischens及其合作者设计出一种可加热、可抽真空的、在很宽的红外区有效的池子，证实了红外光谱可用来研究分散的、负载金属催化剂，并将红外光谱扩展到有催化意义的吸附体系的广阔领域。由 Eischens 和 Pliskin总结于1958年出版的《Spectra of Adsorbed Molecules》一书[3]已经经受了时间的考验，至今仍然是这一领域内最常引用的文献。

60年代末，多数研究催化的实验室里应用红外光谱研究吸附是普通的事，在短短的两年内，就出版了两本书和两篇主要的述评文章。Little 的书[4]是一本总结了直到1964年文献的学识渊博的指南，并为我们这些不阅读俄语书刊的人提供了了解苏联早期研究工作的方便。对外行人来说，Hair的书[5]提供了更基础的红外光谱理论和较为有限的应用装置。Blyholder 的评论[6]与 Hair 的书有很多共同之处，但很简短。Basila 的评论[7]强调了在金属氧化物上的研究工作，并且对各种SiO_2-Al_2O_3 催化剂（包括沸石）的酸-碱性质进行了特别有益的讨论。

虽然由刚才引证的文献，对在这一领域发展为一种坚实的基础理论和设计新的实验是十分实用的，但我们将会证明，为了获得红外光谱技术更新的应用和研究，本文的写作是有理由的。对内反射谱和外反射谱将详加介绍；但对发射谱和干涉测量法（经常是联合的）仅作简要讨论。这是因为尽管它们具有颇为广阔的发展前景，但还没有找到解决表面问题的广泛用途。本文尽可能给出一些红外光谱联合其它技术的研究实例，

或者在瞬变条件下用红外光谱研究的体系的例子。虽然这两类方法会使实验任务复杂化，但鉴于可以得到更多的信息，因而可以认为是合理的。

可以用来获得红外光谱的两种更新的技术——非弹性电子散射和量热红外光谱——应该受到重视。非弹性电子散射谱和拉曼光谱非常相似。在两种情况下，电子或光量子散射都伴随着能量损失，其值等于振动量子。当散射电子来自入射到表面上的单色光束并用第二个单色器进行分析时，常称这种光谱为低能电子损失谱[8]。这种方法的最新应用已经证明，在W(001)面上氢吸附的两种形式都是解离的，并且其分辨率可达7.5meV ($60cm^{-1}$)[8a]。从原理上来说，非弹性电子穿隧谱技术可以获得更高的分辨率[9]。为了得到这种光谱，要在液氮温度下测量薄绝缘体（2nm数量级）两端随外加电压而变化的电流值。电子受量子力学穿隧效应作用，通过绝缘体时产生电流；在那种势能条件下，即电子能量与绝缘间隙里所有的物体当中振动量子发生共振时会有额外电流；电流对电压的二级导数类似一条红外吸收曲线。1K 时分辨率优于 $10cm^{-1}$；但实际上，由于调幅的宽化作用，除非延长记录时间（几天），会引起分辨率的严重下降。非弹性电子穿隧的灵敏度很高（总数约10^{10}个原子），因此即使在中分辨率下，这种光谱也具有重要的意义。因为此种技术只适用于很薄的绝缘样品，很可能用来研究一些特殊的表面问题。实验终止后，样品必须用次级电极包裹，其光谱只能在低温下获得。

采用市售光谱仪的普通方法中，检测透射光束大信号中的小变化（吸收），只有直接检测被吸收的能量才构成一种量热学红外光谱。在试图考查这种研究吸附的方法时，量热计的探测器是由载有蒸发金属膜热偶和一种如Ni那样的蒸发吸收膜的

薄云母芯片制成的[9]。业已证实，吸附在Ni上的CO谱可与用市售仪器所获得的光谱相比较。一种间接的量热检测可能具有更高的灵敏度，在这种检测中，因固体表面吸收而部分地转移到环境气体（压力波）的辐射，可以用微声器来检测。这种技术将有可能用于不能以透明方式制得的表面。如果这样的样品不是良好的反射体（金属膜或晶体），对声谱实验的唯一选择就是漫反射光谱。虽然还没有关于光声光谱的大量文献，但Low[10]的初步实验表明，它可以用来研究碳上的吸附，而且一般说来，研究催化剂上的积炭是有效的。

2.2. 理　论

2.2.1. 振动频率的计算

我们首先来考虑相对于表面上的一个质点的振动，进而考虑相对于第二个质点的振动，并将经典的虎克（Hooke）定律近似地应用于一个键。为此，直接将非简谐性、量子化和对称性的概念引入振动问题，而不作详细叙述。有兴趣的读者可参考Barrow[11]的完整论述或参考Steele书[12]中的进一步讨论。

表面上的一个质点和符合虎克定律的一根弹簧连接，参看图2-1，质点所受的力与它离开平衡位置的位移成比例，比例关系如下：

$$f=-kx \tag{2-1}$$

常数 k 是弹簧强度的一个量度，称为力常数。体系势能的变化等于当时力和位移的乘积，因此，积分后得到抛物线关系式：

$$U=\frac{1}{2}kx^2 \tag{2-2}$$

将牛顿第二定律，$f=ma$，等效于虎克定律，可得运动方程：

$$m\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)=-kx \tag{2-3}$$

这是一个简谐运动方程，并有已知解：

$$x=A\sin(2\pi vt) \tag{2-4}$$

其中

$$v=\frac{1}{2}\pi\sqrt{k/m} \tag{2-5}$$

这时，如果我们用第二个质点 m_2 来代替表面，方程（2-1）和（2-2）仍然有效。然而，我们必须修正运动方程，使牛顿定

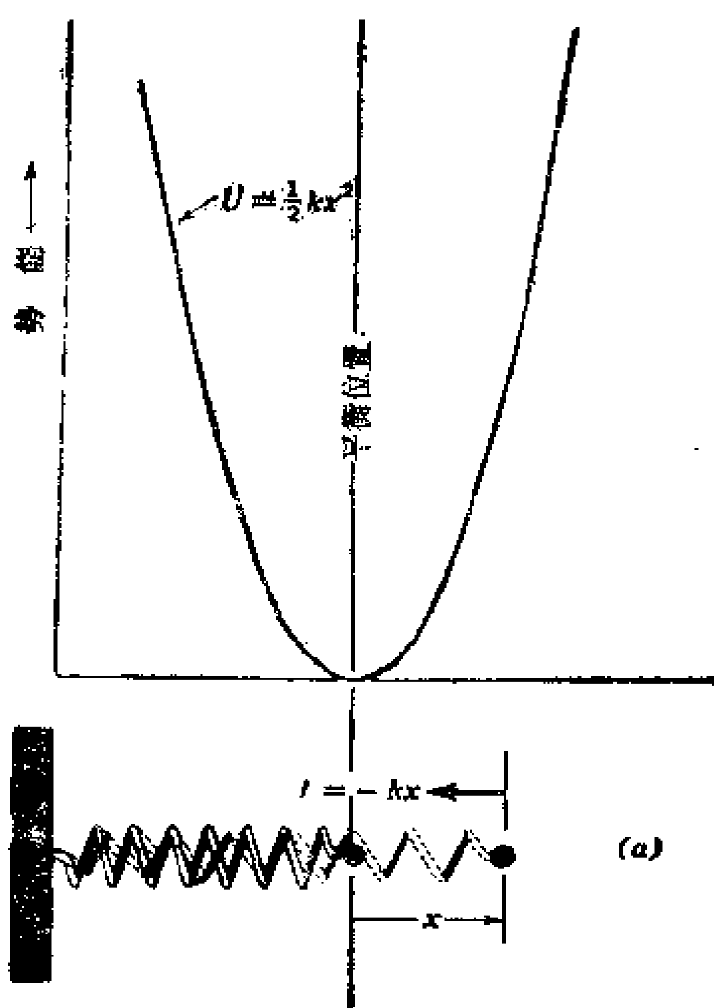


图 2-1　符合虎克定律的弹簧体系与质点势能的函数关系

律所用的加速度对应于质量中心，从而避免转动和振动偶合在一起。令 $x=z_1+z_2$，z_1、z_2 分别为 m_1、m_2 距离质量中心的位移。这时，我们可以将两个质点的角动量等于使质量中心保持静止时的需要值，并计算出总的动能：

$$T=\frac{1}{2}m_1\left(\frac{dz_1}{dt}\right)^2+\frac{1}{2}m_2\left(\frac{dz_2}{dt}\right)^2$$

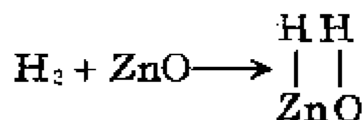
$$=\frac{1}{2}\left(\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}\right)\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \qquad (2-6)$$

体系的总能量是恒定的，因此，动能的变化等于势能的变化。当式（2-2）和式（2-6）的微分相等时，如果用对比质量来代替质量的话，即

$$\mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2} \qquad (2-7)$$

则方程及其所得到的解，分别与方程（2-3）和（2-5）相一致。

方程（2-5）所给出的频率、力常数和质量（或对比质量）之间的简单关系，常用来与同位素取代物相联系，以归属、解释所观察到的频率。例如，我们可以用ZnO上 H_2 的解离吸附[13]



以及Ag上乙烯分子氧配合物的生成[14]作为例子。



假定力常数不随同位素取代物而变化，则ZnO上波数❶ 的实验

---

❶ 实际上，红外谱带的位置通常用波数（$\bar{\nu}$）表示，即用cm量度的波长（λ）的倒数表示。频率（ν）正比于波数，比例常数是光速（c）。

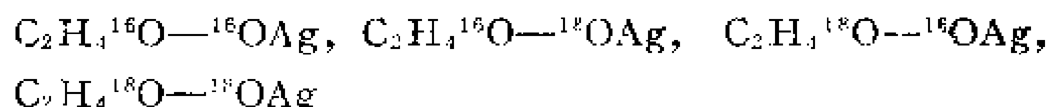
$$\nu=c\bar{\nu}=c/\lambda$$

比值可与表2-1中的计算比值做比较。一般说来，这是一种非常好的近似；因为电子结构以及势能函数都不受同位素取代作用的影响。作为一级近似，我们可以认为，Zn和O原子都是静止的。这时我们对于两种情况所计算出来的比值应该是同位素质量比值的倒数平方根，等于1.414。正如为得到表2-1的数值那样，把表面Zn—H或O—H基团作为双原子来处理，并采用方程（2-7）而改善了与实验的一致性。采用方程（2-7）和（2-5），是为了使计算值与实验一致，为此我们就必须规定有效质量是Zn和O的真实值的一半。这就是说，Zn和O既不静止也不自由振动，而是与固体其余部分振动地偶合在一起，因此，我们刚才所讨论的两种简单模型并不合适。

表 2-1

	$\bar{\nu}_H$	$\bar{\nu}_D$	$(\bar{\nu}_H/\bar{\nu}_D)$实验值	$(\sqrt{\mu_D/\mu_H})$计算值
Zn—H	1705	1225	1.392	1.403
O—H	3490	2585	1.350	1.374

在Ag乙烯氧配合物的情况下，同位素取代作用可用来证实以下事实，即配合物包括一个氧分子，而不是一个氧原子[14]。当用一种$O^{16}O^{16}$、$O^{16}O^{18}$和$O^{18}O^{18}$的混合物时，出现三个峰；但若配合物包含单个原子时，则可以预料到只有两个峰。在800～870cm^{-1}之间观察到的这三个峰都归属于O—O键的伸展振动。若这种归属正确，就应该观察到四条谱带，下面的每一个基团表示一条谱带：



$C_2H_4{}^{16}O—{}^{16}OAg$，$C_2H_4{}^{16}O—{}^{18}OAg$，$C_2H_4{}^{18}O—{}^{16}OAg$，$C_2H_4{}^{18}O—{}^{18}OAg$

然而Sachtler[14a]提出，如若记录的分辨率是0.5cm^{-1}，只有三

条谱带，它们的半宽相同，都等于 3cm^{-1}。若这种归属正确，那么，这一分辨率就足以检测出一条双线带，或至少可以检测出相对于另外两条谱带宽化了的859cm^{-1}谱带。

因此，实验表明含有单个氧原子的配合物 C_2H_4OAg 在同一光谱区也产生谱带；另一可能性则可把谱带归属为配合物和 Ag 之间的键合谱带。如果我们把这种情况近似为简单的双原子，其中 $m_1=C_2H_4O_2$，$m_2=Ag$，则上面这样的归属只可得到三条谱带，同位素取代之后，计算和观察的频率之间有着良好的一致性（参看表2-2）。

表 2-2

$C_2H_4O_2$—Ag	μ	$\bar{\nu}$计算值	$\bar{\nu}$观察值
$^{16}O^{16}O$	38.57	—	870
$^{16}O^{18}O$	39.39	861	857
$^{18}O^{18}O$	40.19	852	848

对于比双原子更复杂的分子来说，振动频率的计算就不是这样直接了当。原则上可用上面所描述的同一方法，也就是说，我们可以得到通过原子位移来表示势能和动能的一些方程，并且可以在总能量恒定的约束条件下对振动运动求解。这样的解的数目（或振动自由度）将是 $3N-6$（或对线性分子来说是$3N-5$），其中N是原子数目。因为我们感兴趣的仅仅是原子相对于空间给定取向的质量中心的振动，就是说，N个原子需要$3N$个卡笛儿坐标来描述它们的运动。三个坐标都与平动自由度有关，而且由相对于质量中心原子位移的动量为零的条件来决定；另外三个坐标（线性分子两个坐标）与转动自由度有关，由原子位移的角动量为零的条件决定。一般可用一种新的、称为简正坐标的坐标系来代替普通的卡笛儿坐标。

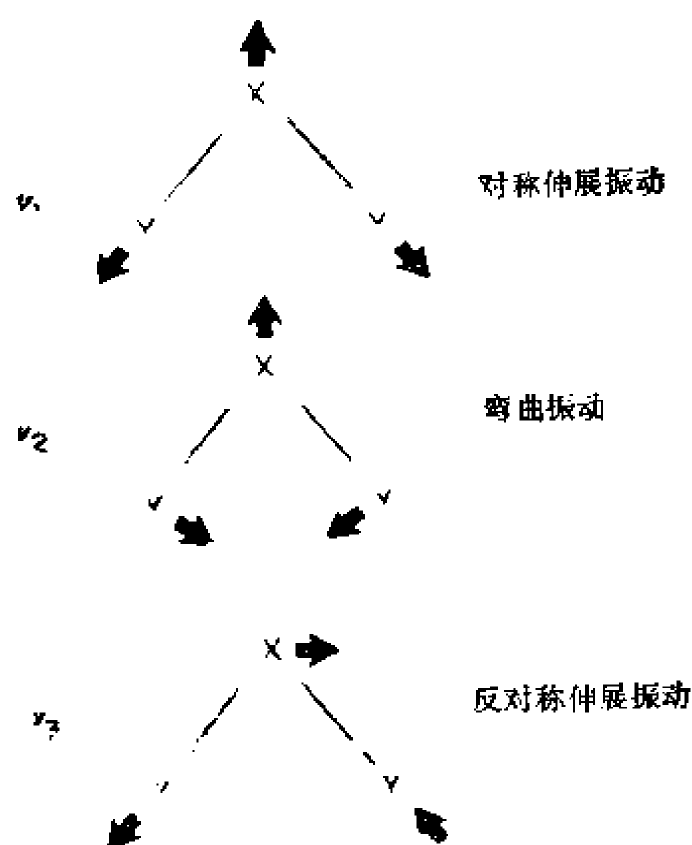


图 2-2 非线性三原子三种基本振动的位移

简正坐标是质量加权卡笛儿坐标的一种线性变换，这种变换并不改变动能方程的形式。这种坐标允许势能近似等于象方程（2-2）那样的二次方之和，而方程（2-2）不包含采用卡笛儿坐标时所引起的位移的交叉乘积。势能的这种形式将产生这样一些解，这些解表示所有原子沿简正坐标作简单的简谐运动，即以简正频率作振动。对某一给定解来说，每个原子的运动是相同的，以致所有原子都同时达到它们的最大位移，并且同时达到其平衡位置。

对于除双原子以外的其它情况，探求简正振动频率和力常数之间的相互关系，则是一种复杂的工作，在任何情况下，这

种探讨都超出了本书讨论的范围；但是，在解释表面基团的光谱时，作为使用振动方程的一个例子来讨论是有益的。我们所用的例子可以近似看做对称的非线性三原子。它们有三个简正振动，如图2-2所示，图中运动是价键型的，也就是尽可能使它沿着化学键或垂直于化学键方向发生，其势能是：

$$2V = k_1(Q_1^2 + Q_2^2) + k_2\delta^2 \tag{2-8}$$

其中Q_1和Q_2是沿X—Y键的位移，δ是2α角的变化。频率表达式可参看Herzberg的专著[15]（该书详细讨论了获得这些频率表达式的方法）。

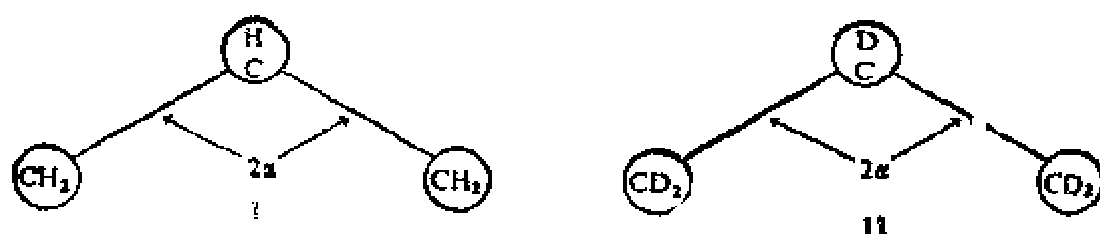
$$4\pi^2\nu_3^2 = \left(1 + \frac{2m_y}{m_x}\sin^2\alpha\right)\frac{k_1}{m_y} \tag{2-9}$$

$$4\pi^2(\nu_1^2 + \nu_2^2) = \left(1 + \frac{2m_y}{m_x}\cos^2\alpha\right)\frac{k_1}{m_y} + \frac{2}{m_y}\left(1 + \frac{2m_y}{m_x}\sin^2\alpha\right)k_2 \tag{2-10}$$

$$16\pi^2\nu_1^2\nu_2^2 = 2\left(1 + \frac{2m_y}{m_x}\right)\frac{k_1}{m_y}k_2 \tag{2-11}$$

式中，k_2等于k_c/l^2，其中l是平衡时的X—Y键长；k_2具有力常数的因次，dyn/cm（1dyn＝10^{-5}N）。测出三种频率就可以算出k_1、k_2和键角2α。

我们所讨论的例子是丙烯在ZnO上的吸附[16]。由C—H和C—D键的红外伸展振动区内取代丙烯的一些重氢的分析来看，吸附丙烯的结构可以假定是一个π-烯丙基。就C—C键伸展振动而言，其结构可能近似于对称的三原子，而方程（2-8）～（2-11）可用来计算键角和力常数。实际上，只能观察到对称



的和反对称的C—C键伸展振动（图2-2中的v_1和v_3）；弯曲振动模v_2大约在ZnO不透明的频区出现。因为k_2的数量级一般比k_1更小（参见文献〔15〕的p. 170），我们做进一步的近似，即k_2（和v_2）为零，并且假定$2\alpha=120°$，如象烯丙基常见的情况：

$$\text{反对称}\quad (\bar{v}_3)^2=\left(\frac{1}{2\pi c}\right)^2\left(1+\frac{2m_y}{m_x}\sin^2 120°\right)\frac{k_1}{m_y} \tag{2-12}$$

$$\text{对　称}\quad (\bar{v}_1)^2=\left(\frac{1}{2\pi c}\right)^2\left(1+\frac{2m_y}{m_x}\cos^2 120°\right)\frac{k_1}{m_y} \tag{2-13}$$

采用由正丙烯所生成的基团而观察到的最高频率时，$\bar{v}_3=1545\text{cm}^{-1}$，由方程(2-12)计算得到的$k_1=7.54\times10^5\text{dyn/cm}$。该值介于预期的C—C或者C═C键的力常数之间；也就是说，这些键具有大约4.5×10^5和$9.6\times10^5\text{dyn/cm}$的数值（参见文献〔15〕的p. 195），这样的力常数与1.5键级相一致，该键级是π-烯丙基所必需的。采用k_1的数值时，正丙烯的$\bar{v}_1$以及经重氢化的丙烯的$\bar{v}_1$和$\bar{v}_3$都可以计算出来，并能与实验值相比较，详见表2-3。若假定了烯丙基结构，观察频率和计算频率之间的良好一致性，进一步证明这种在ZnO上吸附丙烯所生成的物种结构是正确的。

表 2-3

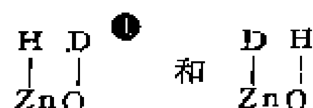
		$\bar{\nu}_{实验值}$	$\bar{\nu}_{计算值}$	百分数误差
C_3H_5	$\bar{\nu}_3$	1545	—	—
	$\bar{\nu}_1$	1203	1185	1.[illegible]
C_3D_5	$\bar{\nu}_3$	1473	1472	0.07
	$\bar{\nu}_1$	1170	1120	4.3

2.2.2. 分子振动的量子化和非简谐性

若采取简谐振子势能函数方程(2-2)的形式，Schrödinger方程的解可以得到这样一些能级，这些能级是基本单位$h\nu$的倍数，其中h是普朗克常数，

$$\varepsilon=\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu \tag{2-14}$$

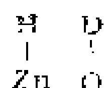
当振子处于基态时，即振动量子数$n=0$时，体系保持$\frac{1}{2}h\nu$的能量，这就是零点能。零点能的含义是因为$E=E_e-\frac{1}{2}h\nu$，而ν则因质量效应不同而不同，所以同位素物种的解离能也不相同，参见图2-3。由于零点能的缘故，HD在ZnO上的吸附可以形成两种吸附物种：



对于两种构型的Zn和O振子来说，零点能总和的计算表明，以下构型具有较低的能量：

---

❶ 原文为 H—Zn，O（$\underset{ZnO}{\overset{H\ O}{|\ \ |}}$），疑误。——译注



的确，正如红外光谱所测定的结果那样，上述构型是平衡时占优势的形式[15]。

一种分子具有一个相对于某一键伸长的解离限，这一简单事实意味着，方程(2-2)和(2-8)给定的二次方势能的形式，仅仅是图2-3接近最低点真实势能的一种很好的近似。人们在研究键的解离能和频率之间的相互关系时，记住这一点是很重要的。键强度方面的很小微扰，可以显示出一种随观测频率扰动的、很强烈的、定性的相互关系，但不存在定量关系。频率与势能最低点的曲率有关：

$$k=\left(\frac{d^2U}{dx^2}\right)_{x=0} \tag{2-15}$$

而解离能与势能曲线最低点的深度有关。当体系提高到更高的能量时，与简谐势能的偏差逐渐变得明显；当能级之间的间隔比方程（2-14）所预测的更为紧密时，这些偏差可以由光谱观察出来。当基态（$\Delta n=+1$）和第一谐波（$\Delta n=+2$）两种频率都能被观测到时，就有可能估算非简谐性校正值；如果能得到若干谐波频率，键的解离能也可以估算出来。

由电磁辐射与分子体系相互作用的量子化机理的描述，可以做出有关不同能级之间跃迁几率的一般说明。这些选择定律的定性说明，对光谱解释十分有用。对于简谐振子，只能允许有$\Delta n=+1$跃迁。应用玻耳兹曼（Boltzman）能量分布关系式和表示分子振动能量的方程(2-14)，发现在室温下不处于基态的分子数目少到可以忽略不计，即$h\nu$一般大于kT。因此，我们通常观察到基态和第一激发态$\Delta n=+1$之间的跃迁。真实分子的非简谐性可以允许$\Delta n>1$的谐波谱带出现，但这些谱带相当

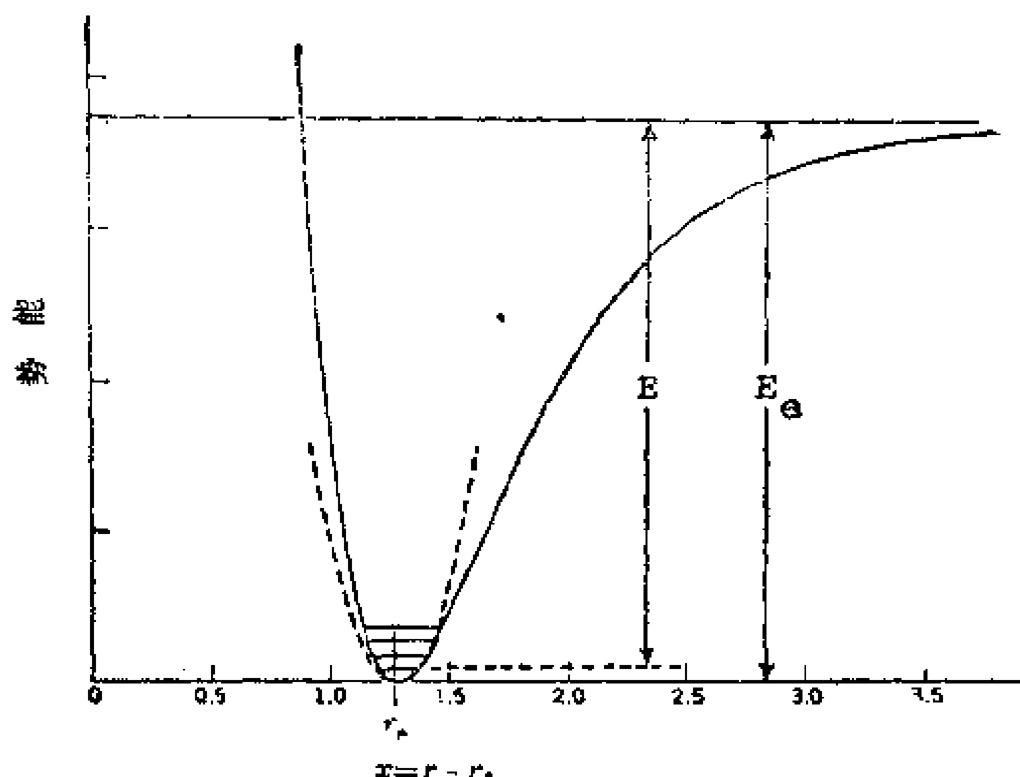


图 2-3 具有解离能E、平均键长r_e的实际双原子分子势能函数曲线，虚线表示简谐振子的势能，在离r_e位移很小的地方，该势能接近于实际势能

弱。一种更重要的选择定律是建立在分子对称性的基础上，并以以下观察的结果为依据，即电磁辐射主要与分子偶极相作用；振动能级的跃迁只在振动引起分子偶极矩的变化时，发生在红外区。偶极不一定是永久的（所有原子都处于其平衡位置时更明显），例如，线性CO_2分子的反对称伸展振动是活性的。做为一种非常普遍的通则，可以认为，当表面上反对称力场作用而引起表面吸附时，对于所有简正模型来说，各个分子都有一定的偶极变化，重要的是与偶极矩导数有关的强度问题。表面力场的作用通常是某个给定键的偶极矩产生的二级效应，而吸附分子的对称振动，通常则检测不出；一旦可以检测出这些振动时，就可用来探测表面的局部力场[17,18]（这些内容将在2.4

节中简要讨论)。

对于在分散的金属上的吸附情况，Pearce和Sheppard[18a] 曾提示人们注意“金属表面选择定律”。由经典物理学可知，块体金属表面垂直入射方向上的反射辐射，在该表面或十分靠近该表面的电场中有一节点。为了使分子发生吸收，分子的振荡偶极必须与一个共振的电场相互作用。在2.6.2.节中将较为详细地讨论，吸附在金属表面上的分子的红外吸收要求入射角必须与掠射角接近，纵然这样，也仅在产生一个垂直于表面的偶极变化的分子振动时，才有强烈的吸收。Pearce和Sheppard认为，这可能是由于金属粒子比所用辐射波长小得多的缘故。他们引证了在一些金属上的乙烯光谱来论证这一论点。假定乙烯是通过两个σ-键平行于表面吸附的话，四个C—H伸展的简正模中的三个应是红外活性的，而实际上只观察到一条强的C—H谱带。正如Pearce和Sheppard所说，这些模式中只有一种具有垂直于表面的偶极变化，也就是说，金属表面的选择定律使得其它两种具有平行于表面偶极变化的模式是非活性的，至少是低强度的。

2.3. 解　释

2.3.1. 基团频率和基团频率位移

虽然任一振动模包括了分子中所有原子的运动，但事实上，与特定频率有关的振动通常是几个原子或原子基团的运动占据优势。当某一原子或原子团与分子其余部分的质量和力常数存在很大差别，并产生基团频率时，上述情况就会出现；一般说来，原子基团的特征频率与分子其余部分的结构无关。我们可以把研究Cl_2CH_2中的次甲基CH_2做为一个例子。Cl_2CH_2是一个五原子非线性分子，因此它必定有15-6个振动模。9种简

正模中的3种与重原子团（CCl_2基团）有关，其余的6种振动与次甲基有关。若把6种振动分配给氢对碳的运动、3种振动分配给氯对碳的运动，无疑，我们已经考虑到了分子的对称性，而且直观地看，最轻的原子团对质量中心会产生比那些较重的原子更强烈的运动，也是明显的事实。CCl_2和CH_2两种基团都具有如图2-3所示类型的振动模。就CH_2基团而言，这些基团频率出现在2870、1460和2950cm^{-1}，分别对应于对称伸展振动、弯曲振动和反对称伸展振动。诚然，CCl_2基的基团频率比其余的CH_2基团频率低得多。Barrow提出了一个CH_2基团的全基团理论分析[11]，并对这种基团的所有六种频率模式给予说明。

对于吸附分子的红外光谱解释来说，识别基团频率具有头等重要性。常常可以由基团频率分析得到相当完整的结构信息，而无须依靠更完善的方法。Eischens 和 Pliskin[3] 采用这种手段，研究了35℃下乙烯在氢覆盖的镍表面上的吸附，指出主要是缔合吸附。上面讨论过的次甲基的特征伸展振动和弯曲振动吸收都观察到了；还同时证明，被吸附乙烯的碳原子都是饱和的，至少与每个碳原子上两个氢成键。在同一实验中，他们还观察到了以一种烯基C—H键的基团频率为特征的弱谱带；但这种烯基物质并不是一种主要因素，除非乙烯吸附在裸露的镍表面上。吸附在镍上的乙烯用氢处理后，观察到了—CH_2—和—CH_3基团的特征谱带，因此可以认为，这时表面为单吸附的乙基自由基*—CH_2—CH_3所覆盖。

基团频率的概念十分有用，当吸附影响基团内部的成键时，我们应当记住，某种基团的频率会受到影响。CO在金属上的化学吸附是一个众所周知的例子，其频率随覆盖度、其它分子的共吸附、金属颗粒的粒径等因素的变化而位移[3,19]。因此，化学吸附的CO产生两种基团频率：一种是与单个金属原子

成键产生的。另一种是与两个或多个金属原子成键产生的。原先由Eishens和Pliskin[9]提出的这种归属，最近已由Hulse和Moskovits[19a]通过CO与独立于基体的Ni原子簇团的相互作用研究所证实。随着簇团增大，所观察到的CO伸展振动频率逐渐地接近于CO化学吸附在Ni表面上出现的频率。CO与过渡金属配合物或表面键合的通常方式包括一个弱σ键和一个与σ键相偶合的π键。由于这一弱σ键是由充满的碳轨道和空的金属d轨道之间的重迭形成的，所以该π键是CO的π^*轨道和一个部分填充的d轨道之间形成的。后一种键合作用，与气体CO比较，降低了CO键的力常数，从而降低了CO的频率。当CO在Pt上的表面覆盖度固定时，诸如水、氨、吡啶或三甲胺等Lewis碱的共吸附增加了铂粒的电子密度，因而也增加了反馈程度（CO的频率位移到较低的数值）。这种位移随吸附分子的第一电离势降低而增大[19]。从这些结果可以看出，CO频率位移通常能探测共吸附相的键合情况。氮氧化物也可用作一种红外探测分子来解释吸附中心的本质[20]；由于其强的氧化性质，氮氧化物对氧化物比对金属更为有效。

氢键合体系可以引起很大的基团频率位移。氧化硅在500℃脱气，当吸附二甲醚时，归属于单个羟基的3750cm^{-1}OH频率位移到3320cm^{-1}[21]。根据氢键合母体的性质，键合作用可能包括静电作用、电荷转移、排斥力和色散力[22]。Basila依据氧化硅上OH频率位移随烷基苯电离势变化而呈近线性位移的事实，曾报导了电荷转移明显占优势的情况[23]；另一方面，简单的静电模型可以很好地预测O_2、Ar、CH_4、N_2和Kr的物理吸附时，Y型沸石的OH伸展振动谱带的频率发生位移。这种模型能在吸附分子存在与否的条件下，计算出OH偶极上的电场比[24]。

氧化物催化剂上酸性中心的鉴别，早在红外光谱应用于这一问题之前就已提出，但红外光谱却是能够明确区分质子给体（Brönsted型）和电子受体（Lewis型）酸中心的唯一技术，这是通过氨、吡啶、哌啶等含氮分子的吸附来实现的；这些含氮分子既能起质子受体作用，又能起电子给体作用。并且，这些含氮分子在共价键合与质子化的形式中，具有完全不同的红外光谱。共价键分子的频率通常随覆盖度而位移，这可以认为是酸性中心强度的一种量度。Basila[7]发表了一篇有关硅酸铝和沸石表面酸性的红外光谱测量的述评，文章对这方面的文献作了广泛深入的总结，并且列出了氨和吡啶的频率归属的表格。

2.4. 谱带强度

虽然基团频率的观测结果可以充分鉴别吸附物种的结构特性，基团频率位移能探测出表面键的本质、并探测出分子内部的键合相对于气相分子的变化；但是，定量研究工作则要求测量强度和频率。红外谱带的强度和偶极矩与沿着跟特定振动模相关的简正坐标的距离求导的平方成正比。原则上虽有可能从红外谱带的强度获得有关的化学键的基本信息，然而，我们通常更感兴趣的是它作为一种覆盖度的定量测量，并用以作为与表面或与其它吸附分子相互作用的定性测量。对于不包括表面键合以及没有强烈的分子间偶极—偶极与诱导偶极之间相互作用的振动基团来说，吸附分子的消光系数、谱带宽度和强度，都可以由气相或液相中所测定的消光系数来预测。由于消光系数和谱带形状常随表面覆盖度变化，所以，这些条件几乎不能达到。Little[4]曾对大量有关吸附物种的谱带强度的早期研究工作做了总结，给出了一些消光系数实例，相对于气相分子所

观察到的相应结果有增有减。最可靠的办法是单独测量吸附量，以确立表面覆盖度和红外吸光度之间的线性关系，或者得出一条校正曲线。Eishens及其合作者[25,26]采用同时测量光谱和质量的方法，确定了吸光度与覆盖度之间的近似线性关系，其测量办法是把挂着的样品由微量天平移到红外光束中。乙炔在氧化铝上分解而产生的$1630cm^{-1}$峰是吸附水的弯曲振动谱带[25]，$1570cm^{-1}$峰是羰基化物的谱带，两者的吸光度都与重量变化呈近似的线性关系。如果一种吸收谱带的频率与覆盖度之间的变化关系完全不变，那末就有理由假定强度与覆盖度有线性关系，在此情况下，所测量的吸光度可以用来确定吸附等温线，而不必知道覆盖度与红外光谱强度之间的比例常数。Primet等人[19]关于Pt上氢吸附的研究工作，就是这种方法的一个很好的例子。强而不可逆吸附的氢不能用红外检测，但可逆吸附氢可用$2120cm^{-1}$谱带表征。较弱键合的氢被认为在催化加氢中是活泼的，并可由红外光谱测定等温线。人们认为，可逆吸附氢是解离吸附引起的，其吸附热为12 kcal/mol[19]（1cal＝4.1868J）。

虽然，正常的红外活性谱带强度相对于气相中的强度来说，依吸附的情况不同可以增强或减弱，但总的对称振动不会改变偶极矩，因此没有红外吸收（应当是拉曼活性的）。当发生表面吸收时，分子必然处于一种非对称力场中；因此，不伴随偶极变化的对称振动模，可能有一表面诱导偶极矩，从而使其具有红外活性。这样一种谱带强度将依表面电场的平方而增强。Sheppard和 Yates[17]首先报导了吸附在多孔石英玻璃上的氢、甲烷和乙烯的对称模的这种效应。甲烷在沸石孔腔中的物理吸附是一个特别有趣的例子[18]，对称的C—H模式给出一条相当尖锐的谱带，这一谱带完全位移到低于气体（拉曼）

频率应该出现之处。因为分子在孔腔中心（预计有接近于气体频率）处于对称力场之中，因此观察不到这些分子的谱带。这与被吸附甲烷的反对称C—H模相矛盾，后者的频率宽并与气相频率相重迭。这一宽度的一部分可以归因于分子转动运动的贡献，即由不同转动状态引起的跃迁，以不同的频率出现。转动对谱带形状影响的确证，可以通过研究谱带宽度与温度的依赖关系而获得。Sheppard等人[27]通过下列事实证实了转动对石英玻璃上甲基溴化物的谱带宽度的贡献，即宽度随温度而变小是由于降低温度使较高转动能级的数目减少引起的。对化学吸附的基团也可以观察到转动-温度效应。对于大表面积氧化硅上的孤立的表面羟基，其红外谱带半宽对$1/T$作图是线性关系，从这一图中得到的OH转动活化能为0.9kcal/mol[28]。积分的谱带强度随温度不断升高而降低。这一实验事实，作者认为是OH基离子化的一种标志。当转动自由度（温度）改变时，强度和频率的变化更可能是氢的键合程度发生变化的一种反映。

2.5. 表面取向

当吸收的偶极处于与辐射电场成直角位置，并且这一辐射电场总是与传播方向成直角的位置时，不发生电磁辐射的吸收，而可能发生偏振化光束，致使电场存在于空间某一平面上，如果能抑制吸收偶极使其相对于空间一些平面有一净取向，则可通过测量作为偏振方向的函数的偶极吸收来确定偶极的取向。象云母这类层状硅铝酸盐矿物就是进行这种实验的好样品；Serratosa和Bradley[29]推测这类矿物的结构羟基都指向八面体空位。沸石具有良好的红外透光性、结晶性和大内表面积，使其成为研究吸附分子取向的理想材料。遗憾的是，大

到足以进行实验的晶体尚未产生出来。反射光谱可用来测定吸附分子在平面上的取向，已经采用的有内反射[30]和外反射[31]技术。虽然人们期望用单晶表面进行这些实验，但事实证明，平滑的蒸发金属表面（Cu上甲酸）[31]或相对于某一表面有一净取向的单个微晶聚集体（Pd上CO）[32]足以满足要求。关于反射技术的其它信息将在下面讨论。

测定吸附分子的结构、表面键合性质、表面取向等都可以看作是了解催化作用的前提，而根据吸附分子的反应和生成速率及其结构、键合性质等来了解动力学行为，则是最终目的。一旦由其红外光谱鉴定表面物种时，就可在静态条件下，通过同位素标记物或者表面浓度受压力、温度等因素变化而扰动的瞬时实验，跟踪该表面物种的生成速率与消失速率。当然，只有响应时间比光谱仪的时间常数长的时候，上述实验才得以进行。应该再次强调的是，必须同时测量产物生成速率和表面物种分解速率，只有在表面浓度与气相产物浓度的响应平行发生的情况下，才有理由假定动力学上重要的表面物种已经确定。上述条件已经实现的一些例子，将在应用一节中加以讨论。

2.6. 实 验 技 术

2.6.1. 透射光谱

在透光的氧化物的最简单情况下，可以简单地将氧化物压成自撑片，以达到样品准备的目的。压片厚度为十分之一到十分之几mm，密度在10～100mg/cm^{2}之间。当一些实验室把这种方法作为SiO_2、Al_2O_3、沸石、ZnO等若干氧化物的一种精湛制样工艺时，再没有研究出更为简便的制样方法来。压片使用的压力由几磅/英寸^{2}到几万磅/英寸^2（1磅/英寸^2＝6894.76 Pa）。压片前样品常在一定温度、相对湿度和真空度条件下进

行处理。有可能将这些条件作某些推广，若氧化物粒径比辐射波长小、因而散射作用减弱时，透明性会得到改善。氢-氧焰中水解氯化物制得的 SiO_2和Al_2O_3，其粒径很小(15～20nm)，则特别有用。其它条件相同时，人们都希望在低压下制片，或者采用能形成疏松孔结构的其它方法制片。之所以这样做，是有助于吸附质传递到锭片内部、并减少可能引起的不均匀吸附。虽然在文献中不常讨论，但强化学吸附的分子往往会引起覆盖度产生一个大的梯度，它是锭片内部深度的函数，所以可能使结果的解释变得模糊不清。

对于金属样品，可将其载在一种透光的氧化物上达到制片的目的，最广泛使用的氧化物是SiO_2和Al_2O_3。金属负载量受到负荷增加对粒径影响的限制，粒径应低于 10nm，以减少金属引起的吸收。对于易分散的金属，如Al_2O_3上的Pt，负载10%的重量是完全可行的。多孔石英玻璃[17]和Al_2O_3凝胶片[33]都有极好的透光性，也可以用作分散金属的载体或直接进行吸附研究。将一薄层金属膜蒸发到一种好的红外窗片[3]上或蒸发到一种由合适的红外透光材料[32]制成的内反射元件上，频率范围可以扩大到大多数氧化物不透光的区域以外。即使可能有上百次内反射通过薄膜，也没有一种技术能够达到象用分散金属能得到的高灵敏度[32]。

对于某种给定的粒径来说，可以通过减小催化剂颗粒与其环境之间的界面上的折射率差值来减少散射损失。一般固体红外光谱中，普遍采用压盐法以解决这个问题．即将待实验固体样品与具有良好的红外透过率、并在压力下能冷流动的卤化物（KBr、CsI）盐类机械混合后，压成自撑片。这种方法的主要缺点是损失了可用表面，也就是说，不大可能有固体原位吸附和脱附；另外，在某些条件下，由于盐类和样品之间的离子

交换也会改变光谱[3]。但当希望分析催化剂而不是吸附相时，这种技术最为有效。

液体样品槽同样可以减少散射，同时能保留一定的可用表面。Blyholder[34]发展了这种技术并把它广泛用于金属研究。在红外窗片上涂一薄层油膜，蒸发金属原位形成金属颗粒悬浮物，然后，加入一种可以强化学吸附并能从金属表面置换油的气体。第三种隔离介质槽是固态氩气[19a,35]，具有特殊用途。使用时将金属、吸附剂和氩气一起凝聚在一个红外窗片上。Kündig等人[35]曾使用这种方法获得了一些金属—CO配合物的光谱图。这种方法虽然不能直接用于催化剂研究，但其宽的频率范围、极高的分辨率、可变的金属簇团大小等，可以获得解释分散金属催化剂上的极其有用的吸附光谱。

红外池的设计主要是解决一个保护红外透光窗口，并把它密封在池子上的问题；此外还要求能满足实验温度和压力的要求。文献上报导的池子，可以将样品冷到液氮温度[17]、或加热到1000℃[33]，并可达到超高真空[36]。在某些情况下，必须要有一个能加热和蒸发金属等的预热室，并在红外池中安装一种能把样品移出光束和把样品移入该预热室的装置。Little[4]和Hair[5]曾经改进了若干种设计。前面已经谈过同时测量吸附量和红外光谱的必要性，这可通过测量体积和压力变化来实现，但往往需要一部分不属于红外样品的额外催化剂[37]。一种较为直接的方法是采用零点读数微量天平称重吸附的气体，并将天平上的样品压片悬挂于红外光束之中[38]。Mertens和Eischens[39]曾经介绍过一种装置，由不锈钢制作的精细吸收池与真空微量天平连接，并放置于磁铁的两磁极间，可在相同条件下对同一样品进行N_2在Ni上的吸附量、磁化等温线、红外光谱的测量，这就克服了通常在一个实验室的不同设备上研究同一样

品时严重存在的重现性问题。

Mertens和Eischens的红外-磁性联合实验[39]，首次提供了样品受红外光束加热程度的测量。遮住红外光束，先有可能得到一条磁化强度对热偶温度的校正曲线。发现SiO_2上负载的镍粒子(3%wt)，当处于红外光束中时，其温度高出环境6℃，采用只允许大于$4000cm^{-1}$的辐射部分通过的滤光片或者一个大气压的氢气，可以使上述加热效应降低约4℃。除非实验涉及到物理吸附，在吸附实验中温度变化10℃，一般说不是一个十分严重的问题。然而，用红外光谱跟踪表面浓度的响应的同时，通过测量光束中样品加上不在光束中的更多样品的产物跟踪气相的响应时，若光束中样品和不在光束中样品都处在相同温度下，则温度的变化便会成为严重问题[37]。

2.6.2. 反射光谱和发射光谱

反射光谱（金属镜面外反射、内反射和漫外反射）与透射光谱不同，它不是一种常规方法，通常很少使用。图2-4为Yates和King设计的超高真空多重反射红外池的示意图[40]。Greenler[41]曾经预言，一种好的金属反射镜，会对接近掠射的单层产生最大的吸收，这点已为实验所证实[42]。这是入射波和反射波之间相位移的结果，两种波的结合，在垂直入射的表面上形成一种类似驻波型的波。由于接近于掠射方向，所以电场的最大值移向表面，表面上电场移动的结果，以及该电场几乎与表面垂直，使得表面上的吸附分子的振动偶极垂直分量耦合起来[31]。在最近的一篇研究分析报告中，Greenler[43]提出，表面高电场和反射值之间的调整，可以导致最佳的高反射值。单反射常常接近于最佳反射值（波数$2000cm^{-1}$时，钨表面反射最佳值78%）[44]，而实验设备则决定着单反射的方法。因为单晶金属的单反射可使红外光谱与低能电子衍射（LEED）、

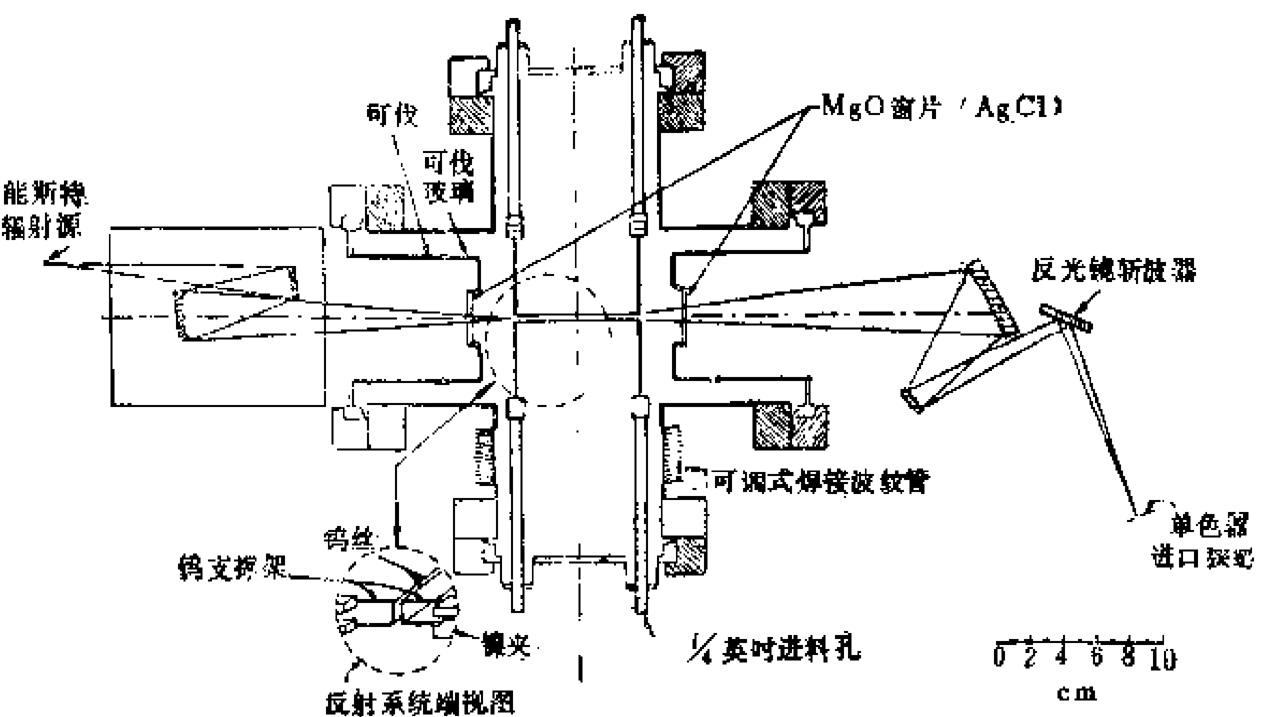


图 2-4　超高真空多重反射红外池

光电子能谱以及其它波谱手段联合，所以这种方法十分有益。

内反射光谱[45]是较为常用的外反射光谱的直接补充。在此情况下，红外辐射可以透过固相，接近固-气界面。没有吸收分子的情况下，当入射角大于临界角时，辐射将全部反射回该固体。与外反射情况相同，入射波和反射波叠加并形成一种驻止的不传播的电场。这种驻波在大约十分之一波长的距离内，按指数关系向较疏介质（气相）中衰减；但该电场在界面上有一个极大值。没有吸附物种存在时，反射是完全的。这一事实使得采用多重反射非常有利。图2-5示意的是一种标准红外光谱仪中实现多重反射的两种辅助光路布局。Wilks 科学公司和Harick科学公司销售的单、双通道几何结构的光学真空吸收池，分别示于图2-5 a 和图2-5 b 。双通道结构具有内反射元件可有任意长度的优点，但它在光学上较难准直。这种元件的表面至少在所用波长的范围内必须是光滑的，当然还必须是透光的。因为它非常适用于研究任何组成的薄膜上的吸附作用，这种吸附研究是通过在一种具有良好红外性质的内反射元件上载上一层上述薄膜来实现的；所以它不会象第一次出现那样受到限制。相对于外反射来说，内反射的一个明显优点就是：在所有三个空间方向上都存在电场[45]。这种电场可以用常规的方法来改变，并且可以用来测定表面上吸附分子的取向[46]。

对于吸附研究来说，可见光范围内的漫反射可能是非常有用的[47]，它可以扩展到近红外区。这些课题将在第四章中详细讨论。红外光谱漫反射由于红外探测器对环境的热辐射敏感而产生困难。这种背底噪声随着探测器的表面的平方根增加，可以通过采用小面积的探测器而减到最小。这就产生了一个收集红外辐射的问题，因为不可能把聚焦面聚在一个较小的平面

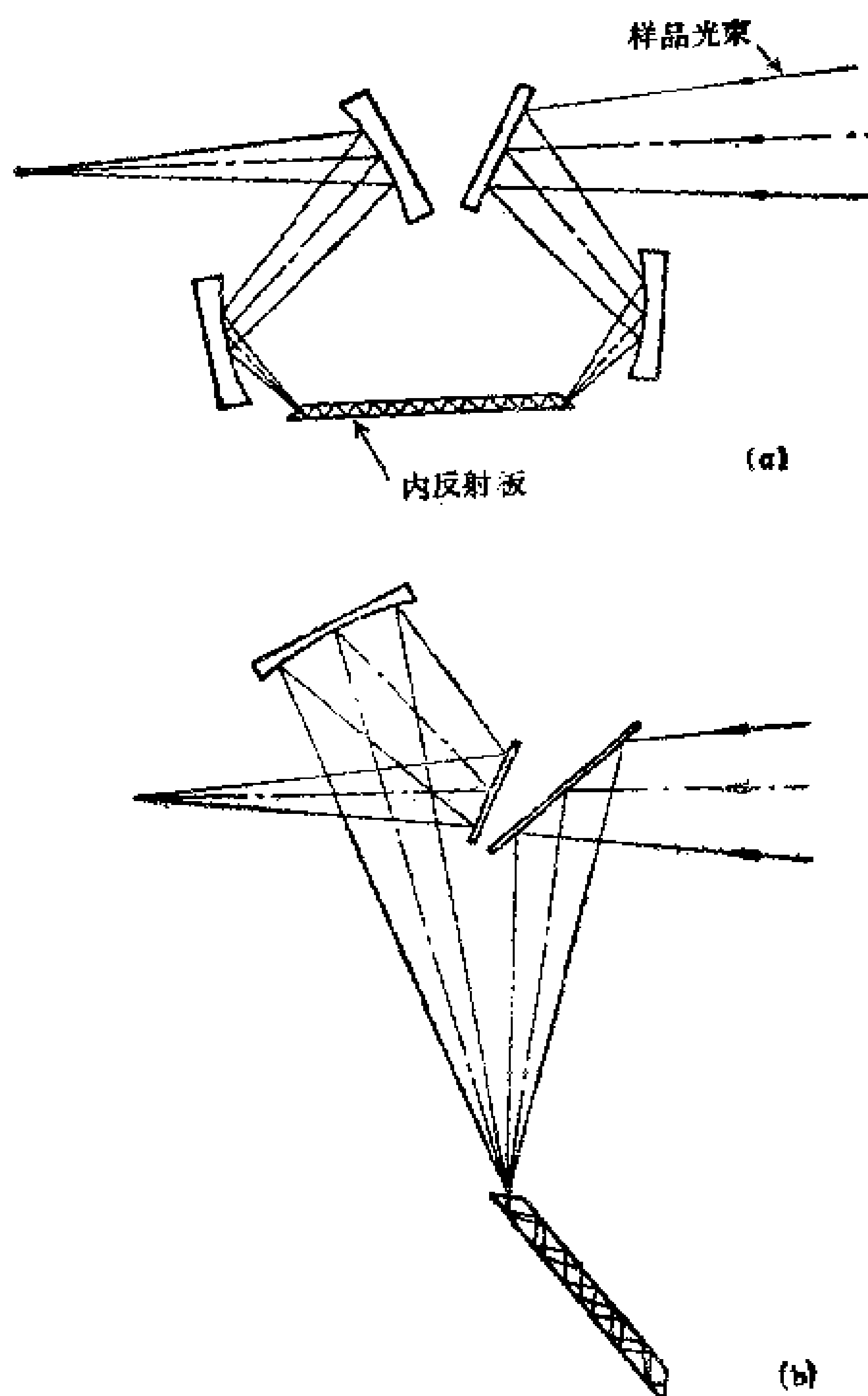


图 2-5 (a) 单通道多重内反射装置(由Wilks科学公司提供); (b) 双通道多重内反射装置(由Harick科学公司提供)

上，也就是说，样品表面必须和探测器一样小[48]。迄今已发展的最好方法，则依靠图2-6所示的旋转椭圆的特性来实现。样品放在带一铝镜面的半椭圆的焦点上，探测器装在半椭圆的另一焦点上。在另一体系中，Kortüm用转动椭圆装置获得了ZnO吸附CO的漫反射谱[49]。迄今已研究过的这些体系，看来都可以通过简单的方法来得到等效的或是优良的光谱；但这种情况对于不透明材料或期望在远红外区出现的谱带是不可能的。

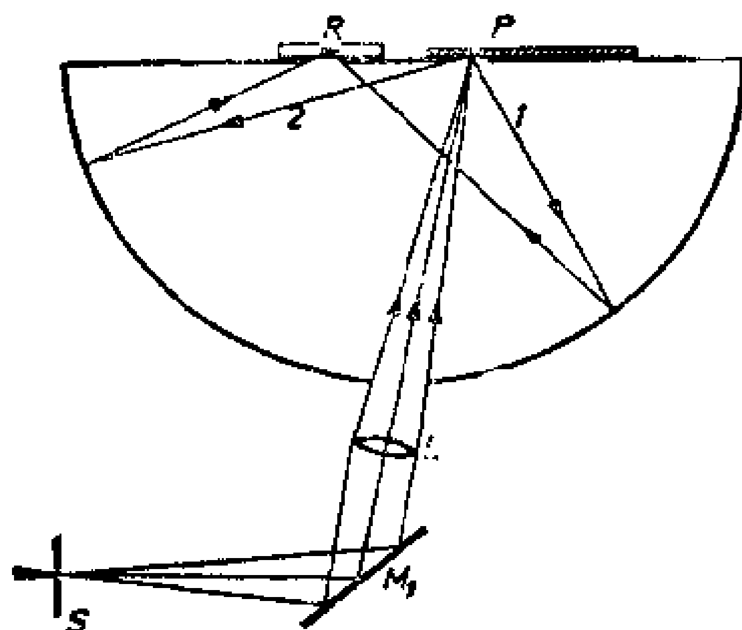


图 2-6　利用转动椭圆使探测器接收经样品漫反射的光线的光学投影图[48]

S—光源；M—反射镜；L—会聚透镜；P—样品；R—探测器

许多有实际意义的催化剂都在200℃以上的温度操作，这意味着为了记录反应条件下催化剂的红外光谱，必须涉及到样品的发射。常用的方法是在样品前面对光束斩光，并把直流发射分出。在某些情况下，直接记录反射光谱可能是有利的。这种光谱可以通过测量在某一波长下发射的辐射与在同一温度、

同一波长下完全黑体发射的辐射之比值获得。理论上，发射光谱和吸收光谱的相对灵敏度，由发射测量的参考黑体和吸收测量的白炽光源之比给出。实验已经证明，这对于一个可与白炽的镍-铬电热丝源相比较的188℃黑体来说，在这样的条件下，发现其信噪比大于800cm⁻¹附近吸收的5倍；在超过3000cm⁻¹的范围内，约大为200倍[50]。因为Kirckhoff定律指出，任一物体的发射率必等于它的吸光度。所以根据Beer-Lambert吸收定律，厚而不透明的发射体的发射近似于黑体的发射。因此，发射研究的理想样品应当是完善的反射体上负载的一个薄层。就X-型沸石而言，发现在一根金丝上涂13μg/mm² 就已足够[51]；该金丝用电加热，因此它起着温度控制器和载体的双重作用。Dewing[51]设计的一种简易池子示于图2-7。如果光谱仪在垂直样品的位置上有一焦点，即把池子放在该焦点上。否则，最好把池子放在普通的光源位置上；但在上述两种情况下，池子都必须放在斩光器前面。

使用现代傅里叶变换红外光谱仪研究红外发射光谱是非常

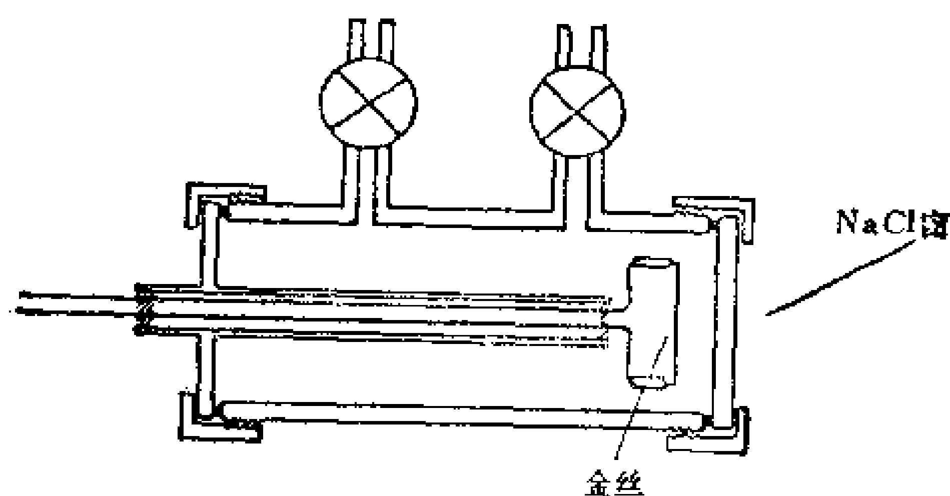


图 2-7 Dewing简易发射池[51]

方便的。能提供参考干涉图（使信号干涉图数字化）的激光器、快响应红外探测器和微型计算机（平均信号并将干涉图转换为光谱）的发展与结合，使得傅里叶变换光谱更为实用；但是，成本比上述通用的光栅光谱仪昂贵[52]。如果探测器受到噪声限制，从理论上说，傅里叶变换光谱仪能够获得分辨率为1cm^{-1}的0～4000cm^{-1}的光谱；与色散型仪器相比，这种光谱仪在相同的信噪比下快4000倍；而同一时间内，则可把信噪比改善$(4000)^{1/2}$倍。这种改善作用称为Fellgett优势，它是所有的光谱单元同时进行取样分析，并记录其干涉图的结果。它和色散光谱仪连续进行分析的情况不同，干涉仪的光通量（即Jacquinot优势）可由光束的立体角和它在焦点上的横截面积的乘积求出。由于没有光栅光谱仪的那种狭缝和衰减，现代傅里叶变换光谱仪光通量可能是色散仪能力的140—200倍[53]。这样大的光通量对发射谱通常是颇为有利的；但是，假如不能制成大样品，对透射光谱或多重反射光谱都不是优点，因为对于反射光谱来说，反射元件的出射光栅可起狭缝作用，从而限制了仪器的光通量。

2.7. 红外光谱在吸附和催化研究中的应用

2.7.1. 催化剂体相结构

Flanigen等人[54]在红外光谱应用于沸石结构分析方面的开创性工作，已在第一章中讨论过了，可参见图1-1。最近，这类研究工作探讨了磨碎的Y-型沸石[55]和缺铝Y-型沸石的结构及其晶体性质。沸石经连续磨10h后，完全变为无定形，在560cm^{-1}和380cm^{-1}附近分别出现的、归属于双六元环四面体和十二元环四面体（孔道）的谱带完全消失，而内四面体的群振动仍然保持。在许多工业应用中，沸石的磨损速度是很重

要的，而这种研究认为，沸石磨损速度可以容易地用红外光谱监测。Pichat等人[56]对Flanigen等人[54]把700cm^{-1}附近的谱带归属于TO_4四面体（T＝Si或Al）中O—T—O链的对称伸展振动的看法提出了改进，认为这种谱带事实上是由于"单个"AlO_4四面体产生的，而且其积分强度是每个晶胞中Al原子数目的一个线性函数。此外还发现，约在395cm^{-1}处的谱带（孔道的张开模）对结晶度的变化最为灵敏，用乙二胺四乙酸（EDTA）从沸石中抽除50%的Al_2O_3，并不改变这种情况下的积分强度。此种现象可解释为是Si取代了抽提的Al的结果。进一步抽Al时，Si也被抽提，395cm^{-1}谱带强度（结晶度）随之减弱。

以上所讨论的沸石结构分析，都是采用压盐制样技术实现的。Pichat 等人[56]报导的定量研究所采用的压片方法，是在特定的条件下压成1g KBr中含1.5mg沸石的锭片。这种锭片，即使物料量恒定，而每次压的片子厚度也不相同；由此产生的误差，可通过加入内标物而加以限制。Dyne等人[57]分析了Cr_2O_3催化剂的结晶度，压片采用KBr中加入1% KNO_3作为内标物，由纯无定形Cr_2O_3和结晶状Cr_2O_3混合物制作校正曲线，经红外光谱测量所得的晶粒大小与百分结晶度之间的相互关系示于图2-8。结果表明，较高温度下结晶度的增高是晶粒尺寸长大的结果，而不是新结晶的成核作用的结果。

2.7.2. 催化剂表面结构和吸附中心

用红外光谱探测过表面结构的催化剂体系的数目非常之大。尽管这方面的述评是成熟的，我们仍将把讨论限于两类催化剂表面：即Ⅷ$_3$-1B族金属之间的合金表面及单晶表面，因为它们具有现实意义。Eischens很快认识到，CO在单个原子上以直线形式吸附，在原子对（或多中心）上以桥状形式吸附，

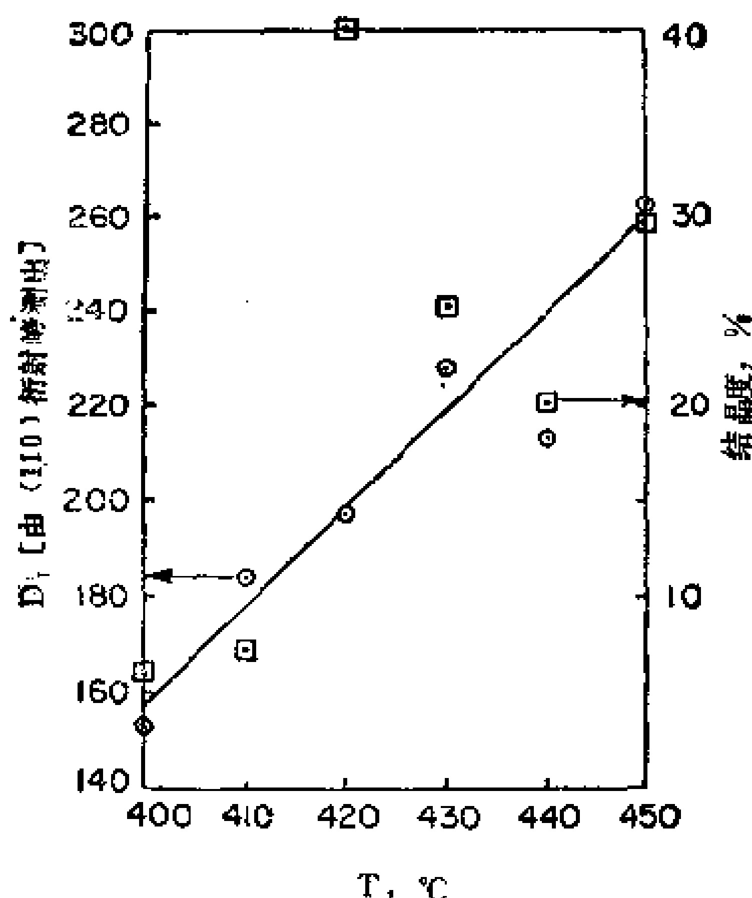


图 2-8 由（110）衍射峰测得的积分颗粒大小以及红外测量的百分结晶度与催化剂活化温度的关系[57]

在1B族金属上的吸附很弱或完全不吸附，这些性质使得 CO 成为一种合金表面结构的理想探针分子[58]。Eischens 指出，在Pd上以桥式结构占优势，在Pt上则以线式结构占优势的 CO，当在等摩尔合金上进行吸附时，其产生的光谱与在Pt 上得到的光谱相同。Eischens得出结论，合金表面不具有两种组分简单混合的性质；他认为，没有桥式 CO，仅表明很少有相邻的Pd原子对存在，而且CO不在Pd和Pt对之间成桥[58]。这种观点已由Soma-Noto和Sachtler最近在Pd-Ag[59]和 Ni-Cu[60] 合金上的研究结果所证实。这两种合金体系具有十分不同的电子

性能[60]。尽管如此，对CO吸附而言，合金还是以一种非常相似的方式起作用。少量的IB族金属与Ⅷ₃族金属形成的合金，桥式谱带的强度大为减弱，而线式物种的谱带强度则有所增强，直到该合金变为IB族金属占相当大的量时为止。Sama-Noto和Sachtler发现，线式物种的脱附活化自由能恒定，在Ni-Cu合金上，其值等于35kcal/mol，而在Pd和富Ag合金上，则由Pd上的31kcal/mol变为27kcal/mol。这一观察结果和所有合金上的CO频率实际上不随金属组成变化[60]（至少相对于表面覆盖度位移而言是这样）的事实，有助于作者把这种结果解释为纯粹是一种几何效应，也就是说，就象整块Ni(或Pd)被破碎为许多变小了的成桥CO物种一样。这与Hobert[61]早先的观察结果有点不一致。Hobert观察结果是：CO频率由在纯Ni上的2050cm^{-1}位移到20%Ni-Cu合金上的2005cm^{-1}；而在固定合金组成时，由增加覆盖度引起谱带的更高频移。最近，Sachtler及其合作者[62,63]反复研究了Pd-Ag体系，得出的结论认为，改变合金组成时谱带频移大于改变覆盖度所观察到的谱带频移。此外，根据他们的模型（即假定对于线式和桥式两类吸附来说，在可能的吸附中心上所生成的两类CO的比值，不随合金组成而变化），可以预测到，当以线式谱带的总强度分数对合金组成作图时，其斜率为零；而实际上，实验观察到的却是一个非常大的正斜率[63]。他们修正过的解释是这样的："电子配位效应以下面的方式改变两种络合物的吸附热：这种方式对合金来说，线式络合物在能量上更占优势，纵使在那些Pd原子上也是如此，而这些Pd原子都是'聚集'的，因此对多中心吸附而言也就满足了其简单的几何条件"。

诚然，单晶的研究工作可以利用反射光谱，我们拟简略说明由Pritchard[64]及其合作者所研究的单晶Cu上的CO吸附，

和由Rice与Haller[30]所研究的单晶氧化铝上乙醇吸附。Pritchard的工作之所以值得注意，不仅因为它是在单晶上进行的非常少见的红外研究的代表；而且还因为他在同一单晶上完成了表面势的测量和低能电子衍射(LEED)实验。红外光谱和LEED实验是在不同的装置上完成的，但两种装置都达到超高真空，为表面势的测量准备了条件，从而保证在同一覆盖度和清净状态下进行比较实验。由Cu(100)面上的表面势等体（积）度线测定的吸附是14.5 kcal/mol，(111)面的吸附热稍大于此值，而(110)面的吸附热则略小。在(100)面上可观察到2085cm^{-1}处的单个锐带，其强度一直增大到表面势达到最大值；在更高的覆盖度下，强度不变但谱带位移到2094 cm^{-1}[65]。(111)面在最大表面势时，有一条2076cm^{-1}的锐带；覆盖度接近饱和时，2076cm^{-1}谱带变宽、2070cm^{-1}处有

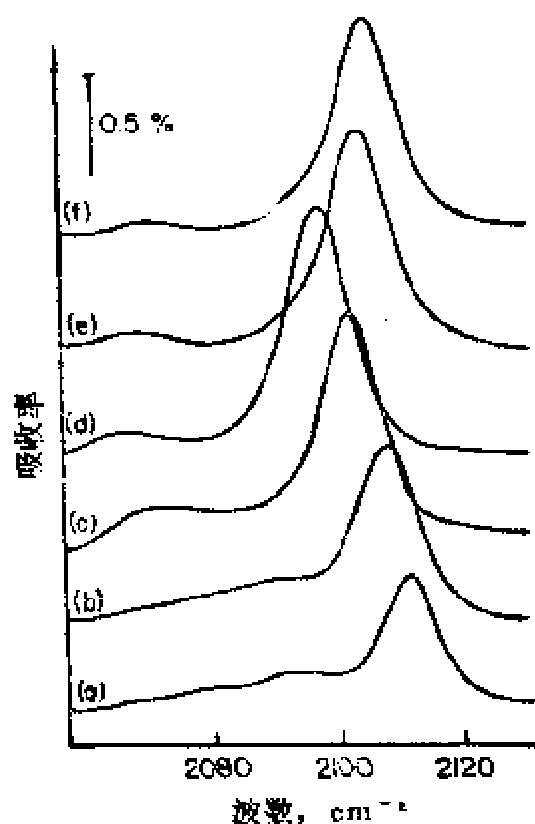


图 2-9 77K时Cu(755)面在各种势能条件下吸附CO的红外反射-吸收光谱[68]
(a)—0.09V；(b)—0.19V；(c)—0.29V；(d)—0.42V(最大)；(e)—0.31～0.75V；(f)—0.17V（饱和）

一峰显现。(110) 面在最大表面势时，有其位于2093cm^{-1}的CO谱带，它不随覆盖度接近饱和而出现大的变化。通过薄层Cu膜的透射率[66]和多晶膜的反射[67]观察到的CO谱带位置，其频率决不会达到2105cm^{-1}。这种现象十分奇怪，因为所有三个低指数面都可以期望代表这种膜。Pritchard等人[68]在他们的最近研究中曾指出，一般认为Cu的密堆积面如(100)和(111)是颇为稳定的，在2080cm^{-1}区具有CO谱带，高指数面如(211)、(311) 和 (755) 则在2100cm^{-1}区有CO谱带。各晶面显示出频率位移是覆盖度的函数关系 (有时多于一个峰)，如图2-9的Cu(755)面所示，但是这些位移不大，低覆盖度频率可用来鉴定其特征频率。通过透射谱观察到的负载在玻璃、SiO_2、Al_2O_3和MgO上的Cu，其频率与单晶面的特征频率进行比较，Pritchard等人推论，低指数面只在MgO上占优势，在其它载体上和多晶Cu膜上，表面主要由高指数面组成。

比较由LEED和红外反射两种方法研究CO在Cu单晶上得到的结果是错综复杂的。因为LEED研究表明，在饱和覆盖度情况下，要象希望在红外光谱中所观察到的单个锐带那样，在(100) 和(111)面上每个CO都一样是不可能的。Pritchard[54]认为，这可能是碳原子和金属能带的离域电子之间成键的结果。正如由Ni和Pd合金的研究工作所推论的那样，上述结果与定域原子轨道成键是一个鲜明对照，但并不矛盾；这是因为相对于Ni和Pd来说，CO在Cu上的成键要弱得多。

目前，可用于研究氧化物单晶上吸附的唯一实用的方法是内反射光谱。虽然大多数氧化物能透过很大部分红外光，但使用多重反射时，晶体内部的长光程将有效范围局限于氢的伸展振动频率，即大于2000cm^{-1}。迄今进行过最深入研究的氧化物是α-Al_2O_3[46]，120℃下用红外内反射光谱测量的正戊醇，在其

表 2-4

晶体取向	Al^{3+}离子对中心 $\times 10^{14}cm^{-2}$	120℃时饱和覆盖度 $\times 10^{14}cm^{-2}$	每个Al^{3+}离子对中心上近似的氧化物配位空穴	等容吸附热 kcal/mol
(0001)	5.09	1.5	1	13
(1123)	2.45	0.83	3	19
(41$\bar{5}$0)	1.22	0.31	5	26

三种晶面上的等容吸附热和饱和覆盖度列于表2-4[30]。从中可见，理想晶面的Al离子数目与在饱和吸附的戊醇分子数目之间有密切的相互关系；戊醇的等容吸附热与Al离子对中心的配位不饱和度之间也有密切关系。这些结果是以下事实的证据，即Al_2O_3上戊醇化学吸附在空着的表面氧化物中心上，生成一种表面戊基氧化物，那些空着的表面氧化物中心与表面铝离子是二配位的（体相离子位置的配位数是四）。这也表明，采用偏振辐射时，表面戊基氧化物以其烃基部分多少有点垂直于表面，但并不显示出随表面覆盖度而改变取向，也就是说，在很低覆盖度时，表面戊基氧化物横卧在表面上。

2.7.3. 表面配合物的结构

由红外光谱阐明其结构的表面配合物的数目是非常大的。我们不想去做这方面的文献总结，而是指点读者去参考一些已发表的汇编资料[3-7]，在2.2.和2.3.中已经提到了少数的几个例子，如ZnO上H_2[13]、Ag上乙烯-分子氧[14]、ZnO上丙烯[16]和Ni上乙烯[3]。

虽然在反应机理方面，人们常常假定π键合烯烃，但很少有红外光谱的证据来支持金属上的这种结构。已观察到乙烯在ZnO上的一些这样的物种，而它们已被Kokes等人确认为是烯

烃的交换和异构化的中间产物[13,64]。因为ZnO上的丙烯[13]和丁烯[69]体系可用图解说明红外光谱对于表面配合物分析的威力，或许这比已经研究过的任何体系要更好些，所以我们拟以它们做例子详加讨论。

表2-3所列数据和有关这些C—C键频率的力常数的附带讨论，可视为ZnO上吸附丙烯形成π-烯丙基的有力证明。在氢的伸展区使用重氢标记的丙烯的光谱，可以达到更加令人信服的结果。表2-5所示结果表明，丙烯的烯丙基氢、解离吸附生成羟基，也就是说，在各种情况下，所生成的羟基都反映出甲基（烯丙基氢）的同位素组分。此外，正当两个端基碳原子具有相同的同位素组分时，光谱才是稳定的；若端基上同位素组分不同，它们就与随时间而产生的OH和OD混合物的羟基达到平衡。

表 2-5

化合物	表面生成物	光谱
$CH_3—CH=CH_2$	OH	稳定
$CD_3—CD=CD_2$	OD	稳定
$CH_3—CD=CH_2$	OH	稳定
$CH_3—CH=CD_2$	OH	变化
$CD_3—CH=CH_2$	OD	变化
$CD_3—CH=CD_2$	OD	稳定

图2-10为C—H伸展振动区内对称π-烯丙基的红外光谱。π-烯丙基$CH_2—CH—CH_2$预期有五条谱带。每个端基CH_2都进行着对称的和反对称的振动（参见图2-2）。由于两个端基CH_2有相同的频率，这些频率强烈地偶合而使这些振动分裂为四条谱带：对称伸展振动（同相和反相）以及反对称伸展振动（同

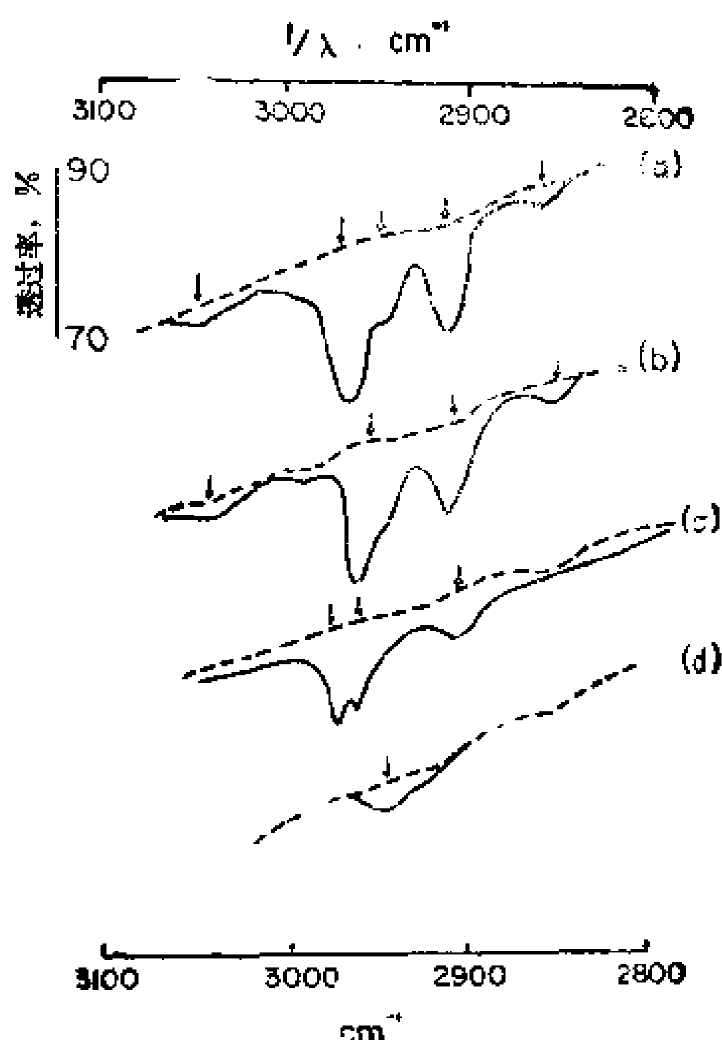


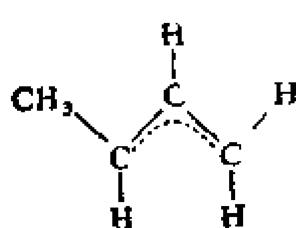
图 2-10　ZnO上化学吸附丙烯时，C—H伸展振动区的红外光谱图[16]

(a)—CH_3—CH=CH_2; (b)—CH_3—CD=CH_2; (c)—CD_3—CH=CH_2; (d)—CD_3—CH=CD_2

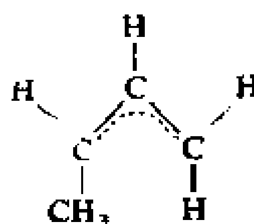
相和反相)。第五条谱带由中心氢所产生，若被重氢取代，该谱带即行消失，见图2-10(b)。当一个端基碳原子上的氢被重氢取代时，出现三条谱带：CH_2的对称伸展振动和反对称伸展振动（因为CH_2并不与CD_2振动偶合，所以此时频率不同）以及中心CH 伸展振动。最后，当两个端基碳原子都被取代时，只

有一条中心CH的谱带保留下来，见图2-10(d)。

当1-丁烯在ZnO上异构化为2-丁烯时，用红外观察到五种π-配合物：1-丁烯、顺丁烯、反丁烯以及对称和反对称π-烯丙基。所有这五种π-键物种，对于C═C双键频率而言，都有一条特征吸收谱带。对烯烃来说，可在－80℃不生成烯丙基的条件下，通过吸附烯烃来确定其消光系数[69]。然后，由室温



对称烯丙基



反对称烯丙基

下表面平衡时所测量的强度，人们发现，其反式：顺式：1-丁烯等于30:100:10。这和气相中这些成分的比值（100:24:4）有很大差别。虽然原则上讲，顺式和反式π-烯丙基都能由1-丁烯生成，但只观察到了反式π-烯丙基。若其前身物种反丁烯做为反应物时，起初应观察到顺式异构体，但平衡时只有反π-烯丙基明显存在。由此可以确定，从热力学上讲，反式异构体至少可增加四倍[69]。气相分析表明，1-丁烯转化是零级反应，并且在起始阶段以2×10^{11}mol/cm²·s的反应速度进行。1-丁烯生成的表面物种的强度与时间的关系见图2-11。从图中可知，1-丁烯消失的初始速率也可确认为2×10^{11}mol/cm²·s，而且对π-配合物而言是零级反应；也就是说，π-烯丙基的强度（浓度）在整个表面反应过程中保持恒定，而其它π-配合物的强度（浓度）则是变化的。因此可以得出结论：在1-丁烯异构化反应中，π-烯丙基是表面中间产物。

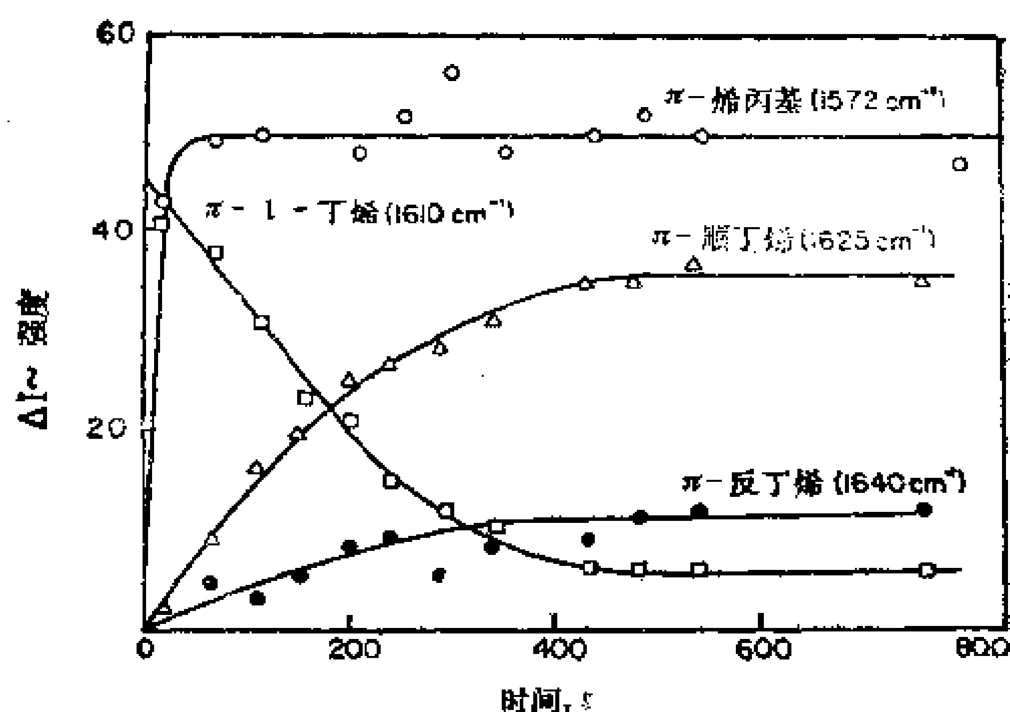


图 2-11　1-丁烯生成的表面物种的红外光谱强度与时间的关系[69]

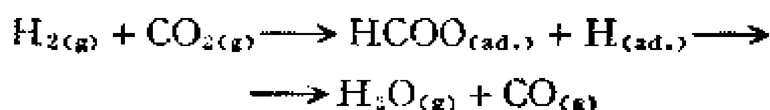
2.7.4. 红外瞬变动力学研究

正如上面对ZnO上丁烯所描述的那样，进行表面物种的结构测定，大大增加了我们对催化作用的了解。根据田完谦二(Tamaru)[70]及其它作者[71,72]最近所作的评论，瞬变方法对于测定动力学结构和推断反应机理是必要的。但是，通过反应中间产物的鉴定，提出详尽的机理，则需要瞬变方法和光谱方法的结合。我们将用田完谦二及其合作者使用的红外-瞬变方法，结合的一些研究例子，总结我们关于红外光谱用于催化问题的讨论[37,73]。

理想的方案是气相浓度和表面浓度对扰动的应答可同时用同一个催化剂样品跟踪检测。在Ueno 等人的研究中[37,73]，重约0.3g的ZnO片与一系列这样的片子（总重量11～12g）相连，

放在一个密闭的循环体系中。在每一单片上的表面组成由红外透过率来检验，而气相组成则抽样用气相色谱分析。所研究的反应是水煤气转换反应，$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$。当ZnO暴露于等摩尔的$CO_2$和$H_2$（或$CO_2$和$D_2$）的混合物中时，所产生的光谱与吸附 HCOOH（或 DCOOD）所观察到的光谱一致。$2870cm^{-1}$、$1572cm^{-1}$和$1369cm^{-1}$谱带分别归属于表面甲酸根离子的C—H伸展振动、O—C—O反对称伸展振动和O—C—O对称伸展振动。在$1379cm^{-1}$处还观察到了C—H非平面弯曲振动，两种C—H谱带的位移和DCOOD或CO_2/D_2混合物吸附时所预期的情况相同。低于200℃时，甲酸根离子在ZnO上是稳定的；230℃时，表面甲酸根离子的分解速率等于气相中H_2O和CO生成的速率。为了从测量的强度与时间关系的变化来获得速度，必须有一校正。这种校正可以单独地通过测量ZnO的表面积来实现，然后在甲酸体积吸收量给定时，测定其消光系数或总强度。这就提供了足够的信息以便在任何表面覆盖度下，由强度测量来计算表面的分解速度。这些结果的例子示于图2-12。

H_2和CO_2反应机理可写为：



$$H_{2(g)} + CO_{2(g)} \longrightarrow HCOO_{(ad.)} + H_{(ad.)} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow H_2O_{(g)} + CO_{(g)}$$

甲酸根离子在这里是中间产物，它分解为H_2O和 CO 是速控步骤。显然，气相物种和表面甲酸根之间还存在别的步骤，但它们的结构和反应尚未测定。正如上面的预料，交换反应 $H_2 + DCOO_{(ad.)} \rightleftharpoons HD + HCOO_{(ad.)}$在反应温度下很容易进行。但200℃时，由ZnO上的H_2O和CO的混合物很难检测出表面甲酸根离子，而在同一温度下由H_2和CO_2很容易生成甲酸根。这种情况在MgO上是可逆的[37]。与此同时，发现在水-气转换反应

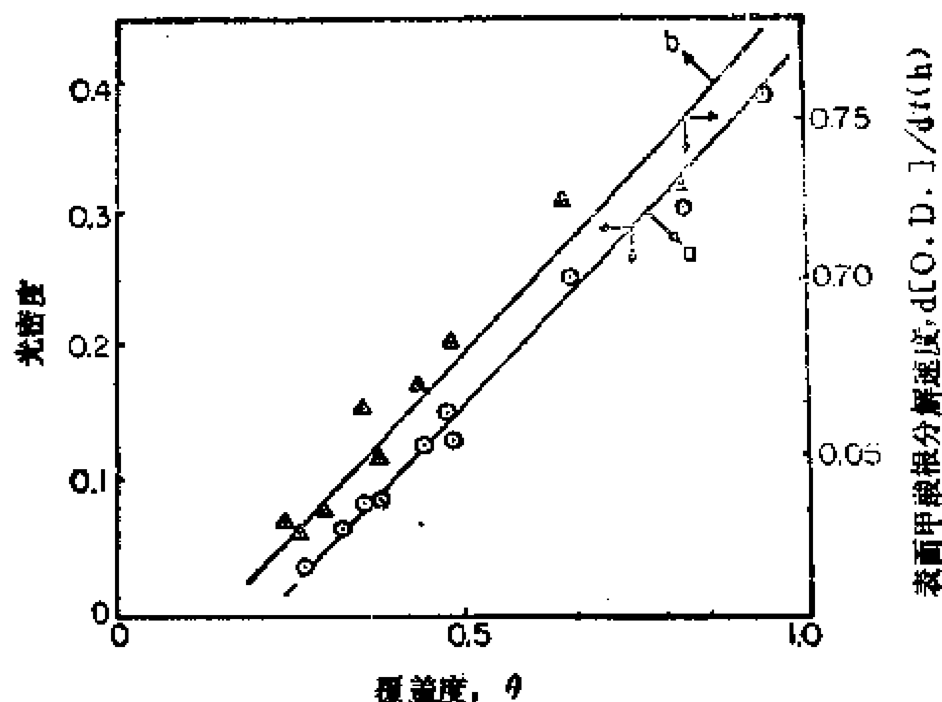
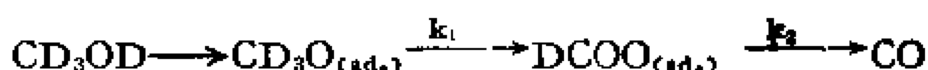


图 2-12 a—C—D伸展振动的光密度（O. D.）与ZnO上甲酸根覆盖度的依赖关系；b—表面甲酸根的分解速度[d(O. D./dt)]与ZnO上甲酸根覆盖度的依赖关系（C—D光密度随时间而降低[37]）

中，甲酸根是一种中间产物，但是H_2O和CO比H_2和CO_2更容易生成甲酸根。此外，MgO体系与ZnO不同，其表面大部分为表面碳酸根所覆盖；而在ZnO上，用红外光谱观察到的唯一物种则是甲酸根离子。表面碳酸根看来不参与反应，因此表面甲酸根分解速度等于整个气相反应中从H_2O和CO生成H_2和CO_2的速度。情况确实如此，即使在反应温度下，甲酸根总数仍少于表面覆盖度的10%。

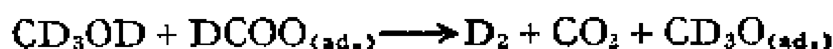
ZnO上甲醇分解与水-气转换反应有许多共同之处，但稍显复杂些。Ueno等人[73]采用与上述相同的方法，用红外光谱鉴定出两种表面物种——表面甲基氧化物和甲酸根离子。200℃

时，CD_3OD分解产物是D_2、CO_2 和 CO。如图2-12所示，采用干冰-甲醇冷阱从气相中除去CD_3OD，可阻止D_2的产生，并缓慢地降低了 CO_2 的压力；但 CO 的产率不变。气相中所产生的CO量加上冷阱收集过程中生成的表面甲酸根的总和，近似地等于表面甲基氧化物离子的降低量。由此可以提出以下反应步骤：



$$CD_3OD \longrightarrow CD_3O_{(ad.)} \xrightarrow{k_1} DCOO_{(ad.)} \xrightarrow{k_2} CO$$

应该注意到，因为没有D_2O生成，甲酸根分解产生 CO 与以上所讨论的不同。由于从表面甲基氧化物生成表面甲酸根，要求从ZnO晶格脱出一个氧离子，即甲酸根分解是发生在一种还原态的ZnO表面上，这就可能改变反应途径，因此分解途径不要求一致。CD_3OD的分解产物包括D_2和CO_2两种，而这些产物正如在水-气转换反应中那样，基本上都能吸附而生成一种表面甲酸根。用液氮冷阱可完全除去气相CO_2 和甲醇。已经证实，生成CO的这种可能的途径对于甲醇分解来说是不重要的；而且即使在240℃下，表面甲基氧化物很快降到接近于零，CO的生成也不受影响。在这些条件下（甲酸根离子是唯一的表面物种），由红外光谱所测量的表面甲酸根消失的速度近似等于由气相色谱所测量的气相CO的出现的速度。这就说明，CO 的生成并不主要靠甲基氧化物的分解，而且 CO 生成对表面甲酸根离子是一级反应。当把冷阱收集的甲醇释放到气相中，则再次生成D_2和CO_2，而且甲酸根和甲基氧化物的表面浓度分别降低和上升，如图2-13所示。由此可以认为，D_2和CO_2由以下反应产生：



$$CD_3OD + DCOO_{(ad.)} \longrightarrow D_2 + CO_2 + CD_3O_{(ad.)}$$

按照Ueno等人所描述的，全部机理[73]如下：

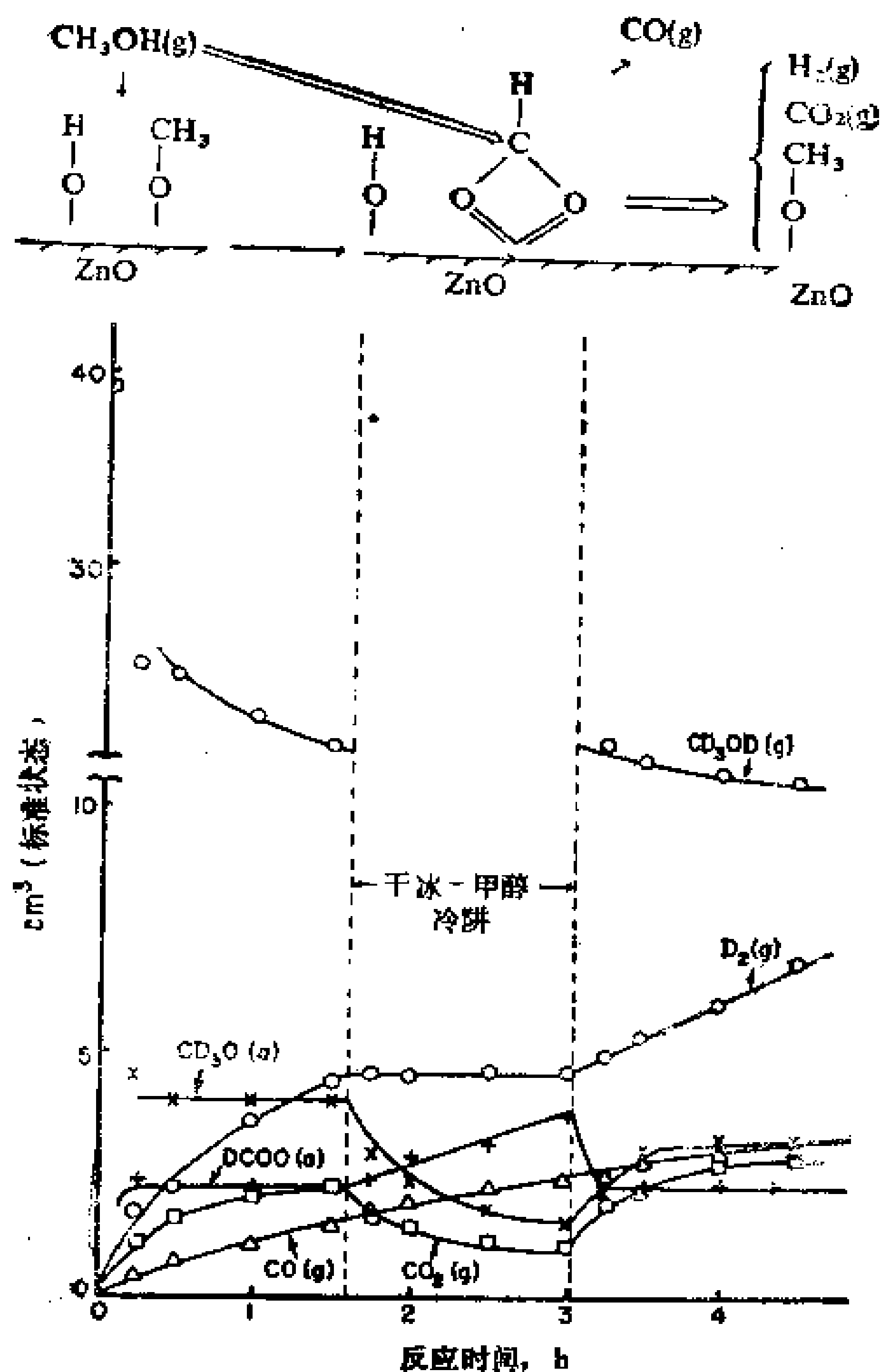


图 2-13　CD_3OD在ZnO上200℃分解

(a)一标记表示吸附物种，其浓度由红外吸收测定[78]

值得提出的是，这不是一个真实的催化反应，因为每两摩尔甲醇分解必然消耗一摩尔晶格氧离子。根据瞬变-红外反应最后记录的结果，我们观察到大多数（但不是所有）体系都涉及到ZnO。这一点是可以理解的，因为ZnO具有良好的红外透射性，又是一种非常差的催化剂，即瞬变过程进行得非常缓慢，因而容易跟踪其组成变化。对于大多数性能好的催化剂，为了能记录到它们的瞬变行为，可能需要低于环境的温度或采用非常快速响应的红外检测器。

2.8. 小　结

红外吸收是一种相当成熟的光谱技术，但依然有诸如非弹性电子隧道效应和光声吸收等新技术的发展余地，它们的最大潜力可能在于红外光谱和其它波谱或技术的原位结合，以及瞬变动力学研究的进一步发展。人们已经试探了红外与磁化率[25]、闪脱[44]、低能电子衍射[64]、重量吸附[38]、容量吸附[37]、同位素标记[15]和顺磁共振谱[74]等的结合。红外光谱与其它的固体表面波谱的结合颇有成效。低能电子衍射、光电子能谱、俄歇能谱以及穆斯堡尔谱都属于这一类表面波谱。结合的目的在于用某一波谱和红外光谱分别从固体和吸附分子两个方面探测界面的结构。

文　献

[1] Coblentz, W. W., *J. Franklin Inst.* 172, 309 (1911).
[2] Kiselev, A. V., and Lygin, V. I., *in* "Infrared Spectra of Adsorbed Species," by L. H. Little, Ch. 9. Academic Press, New York, 1966.
[3] Eischens, R. P., and Pliskin, W. A., *Adv. Catal.* 10, 1 (1958).
[4] Little, L. H., "Infrared Spectra of Adsorbed Species," Academic Press, New York, 1966.

[5] Hair, M. L., "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry." Dekker, New York, 1967.
[6] Blyholder, G., *in* "Experimental Methods in Catalytic Research" (R. B. Anderson, ed.), p.322. Academic Press, New York, 1968.
[7] Basila, M. R., *Appl. Spectrosc. Rev.* **1**, 289 (1967).
[8] Ibach, H., *J. Vac. Sci. Technol.* **9**, 713 (1972).
[8a] Adnot, A., and Carette, J.-D., *Phys. Rev. Lett.* **39**, 209 (1977).
[9] Hansma, P. K., *Phys. Lett. C.* **30**, 145 (1977).
[9a] Smith, *J. Phys.*, **E5**, 30 (1972).

[10] Low, M. J. D., personal communication (1976).
[11] Barrow, G. M., "Molecular Spectroscopy." McGraw-Hill, New York, 1962.
[12] Steele, D., "Theory of Vibrational Spectroscopy." Saunders, Philadelphia, Pennsylvania, 1971.
[13] Kokes, R. J., Dent, A. L., Chang, C. C., and Dixon, L. T., *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4429 (1972).
[14] Kiltz, P. A., Rol, N. C., and Sachtler, W. M. H., *Proc. Int. Congr. Catal.,5th, 1972*, **2**, 929 (1973).
[14a] Sachtler, W. M. H., *Proc. Int. Congr. Catal. 5th, 1972*, **2**, 943 (1973).
[15] Herzberg, G. "Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules," Van Nostrand, Princeton, New Jersey, 1945.
[16] Dent, A. L., and Kokes, R. J., *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 6709 (1970).
[17] Sheppard, N., and Yates, D. J. C., *Proc. R. Soc. London., Ser.* A **238**, 69 (1956).
[18] de Bara, E. C., and Delevai, Y., *J. Phys. Chem.* **78**, 2180 (1974).
[18a] Pearce, H. A., and Sheppard, N., *Surface Sci.* **59**, 205 (1976).
[19] Primet, M., Basset, J. M., Mathieu, M. V., and Prettre, M., *J. Catal.* **29**, 213 (1973).
[19a] Hulse, J. E., and Moskovits, M., *Surface Sci.* **57**, 125 (1976).
[20] Peri, J. B., *J. Phys. Chem.* **78**, 588 (1974).
[21] McDonald, R. S., *J. Phys. Chem.* **62**, 1168 (1958).
[22] Coulson, C. A., "Hydrogen Bonding." Pergamon, Oxford, 1959.
[23] Basila, M. R., *J. Chem. Phys.* **35**, 1151 (1961).
[24] White, J. L., Jelli, A. N., André, J. M., and Fripiat, J. J., *Trans. Faraday Soc.* **63**, 461 (1967).
[25] Darensbourg, D. J., and Eischens, R. P., *Proc. Int. Congr. Catal., 5th*, 1972, **1**, 371 (1973).
[26] Ludlum, K. H., and Eischens, R. P., *Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. Prepr.* **21**, 375 (1976).
[27] Sheppard, N., Mathieu, M.-V., and Yates, D. J. C., *Z. Elektrochem.* **64**, 734 (1960).
[28] Ryason, P. R., and Russell, B. G., *J. Phys. Chem.* **79**, 1276 (1975).
[29] Serratosa, J. M., and Bradley, W. F., *J. Phys. Chem.* **62**, 1164 (1958).
[30] Rice, R. W., and Haller, G. L., *J. Phys. Chem.* **74**, 4386 (1970).
[31] Ito, M., and Suetaka, W., *J. Phys. Chem.* **79**, 1190 (1975).
[32] Rice, R. W., and Haller, G. L., *J. Catal.* **40**, 249 (1975).
[33] Peri, J. B., and Hannan, R. B., *J. Phys. Chem.* **64**, 1526 (1960).
[34] Blyholder, G., *J. Chem. Phys.* **36**, 2036 (1962).
[35] Kündig, E. P., McIntosh, D., Moskovits, M., and Ozin, G. A., *J. Am. Chem. Soc.* **95**,

7234 (1973).
[36] Harrod, J. F., Roberto, R. W., and Rissmann, E. F., *J. Phys. Chem.* **71**, 343 (1967).
[37] Ueno, A., Oniski, T., and Tamaru, K., *Trans. Faraday Soc.* **66**, 756 (1970).
[38] Seanor, D. A., and Amberg, C. H., *Rev. Sci. Instrum.* **34**, 917 (1963).
[39] Mertens, F. P., and Eischens, R. P., *in* "The Structure and Chemistry of Solid Surfaces" (G. A. Somorjai, ed.), p. 53–1. Wiley, New York, 1967.
[40] Yates, J. T., Jr., and King, D. A., *Surface Sci.* **30**, 601 (1972).
[41] Greenler, R. G., *J. Chem. Phys.* **44**, 310 (1966).
[42] Pritchard, J., and Sims, M. L., *Trans. Faraday Soc.* **66**, 427 (1970).
[43] Greenler, R. G., *J. Chem. Phys.* **50**, 1963 (1969).
[44] Yates, J. T., Jr., Greenler, R. G., Ratajczykowa, I., and King, D., *Surface Sci.* **36**, 739 (1973).
[45] Harrick, N. J., "Internal Reflection Spectroscopy," Wiley (Interscience), New York, 1967.
[46] Haller, G. L., Rice, R. W., and Wan, C. Z., *Catal. Rev. Sci. Eng.* **13**, 259 (1976).
[47] Klier, K., *Catal. Rev.* **1**, 207 (1967).
[48] Kortüm, G., "Reflectance Spectroscopy," p. 245. Springer-Verlag, Berlin and New York, 1969.
[49] Kortüm, G., and Knehr, H., *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* **89**, 194, (1974).
[50] Griffiths, P. R., *Am. Lab.* Mar., p. 37 (1975).
[51] Dewing, J., *in* "Chemisorption and Catalysis" (P. Hepple, ed.), p. 173. Inst. Pet., London. 1970.
[52] Griffiths, P. R., *Anal. Chem.* **46**, 654A (1974).
[53] Bates, J. B., *Science* **191**, 31 (1976).
[54] Flanigen, E. D., Khatami, H., and Szymanski, H. A., *in* "Molecular Sieve Zeolites-I," p. 201. American Chemical Society Washington, D.C. (1971).
[55] Moraweck, B., Gailezot, P., Renouprez, A., and Imelik, B., *J. Phys. Chem.* **78**, 1959 (1974).
[56] Pichat, P., Beaumont, R., and Barthomeuf, D., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **70**, 1402 (1974).
[57] Dyne, S. R., Butt, J. B., and Haller, G. L., *J. Catal.* **25**, 378 (1972).
[58] Eischens, R. P., *Z. Elektrochem.* **60**, 782 (1956).
[59] Soma-Noto, Y., and Sachtler, W. M. H., *J. Catal.* **32**, 315 (1974).
[60] Soma-Noto, Y., and Sachtler, W. M. H., *J. Catal.* **34**, 162 (1974).
[61] Hobert, H., *Z. Chem.* **6**, 73 (1966).
[62] Primet, M., Mathieu, M. V., and Sachtler, W. M. H., *J. Catal.* **44**, 324 (1976).
[63] Sachtler, W. M. H., *Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr.* **21**, 353 (1976).
[64] Pritchard, J., *J. Vac. Sci. Technol.* **9**, 895 (1972).
[65] Chesters, M. A., Pritchard, J., and Sims, M. L., *Chem. Commun.* p. 1454 (1970).
[66] Bradshaw, A. M., and Pritchard, J., *Proc. R. Soc. London, Ser.* A 316, 169 (1970).
[67] Pritchard, J., and Sims, M. L., *Trans. Faraday Soc.* **66**, 427 (1970).
[68] Pritchard, J., Catterick, T., and Gupta, R. K., *Surface Sci.* **53**, 1 (1975).
[69] Chang, C. C., Conner, W. C., and Kokes, R. J., *J. Phys. Chem.* **77**, 1957 (1973).
[70] Tamaru, K., *Adv. Catal.* **15**, 65 (1964).
[71] Kobayaski, M., and Kobayaski, K., *Catal. Rev. Sci. Eng.* **10**, 139 (1974).
[72] Bennett, C. O., *Catal. Rev. Sci. Eng.* **15**, 121 (1976).
[73] Ueno, A., Onishi, T., and Tamaru, K., *Trans. Faraday Soc.* **67**, 3585 (1971).
[74] Chao, C.-C., and Lunsford, J. H., *J. Phys. Chem.* **78**, 1174 (1974).

第三章 拉曼光谱

3.1 引　　言

可见频区的辐射，受到分子的非弹性散射产生拉曼效应。因为散射辐射的频移，通常是不连续的振动光量子，所以如同红外吸收光谱一样，拉曼光谱同样能够提供有关分子结构的详细情报。早在1923年就有人预言了辐射的非弹性散射[1]，随后Kramers和Heisenberg[2]从量子力学角度对此予以解释，到1928年拉曼报告了对该效应的首次实验观察结果。当时难以得到红外吸收光谱，相比之下拉曼光谱较为简单，比如拉曼就曾用一架小型光度计直观地检测了被散射的阳光。由此导致拉曼光谱在分子结构测定领域中占据支配地位。这种局面一直延续到本世纪40年代中期，只是因为出现了容易产生高质量频谱的商品红外分光光度计才告结束。

作为研究分子结构的手段，从拉曼光谱转而选择红外光谱，这不是仪器制造厂商灵机一动的反映，而是拉曼散射本身效能低的必然结果。拉曼散射可产生的强度约为入射辐射强度的10^{-6}，探测拉曼散射的辐射又必然要在弹性散射(瑞利散射)存在下进行，而后者的强度通常要比拉曼散射强度约大 3 个数量级之多[4]。但是，眼下由于能够使用特强光源(激光)，被检测的频率又处于可以采用光电倍增管一类的高增益探测器的可见光区，所以不利情景已大为改善；不过，当在瑞利散射和光源的杂散光存在下探测弱拉曼讯号时，也对单色器增加了特殊

要求。

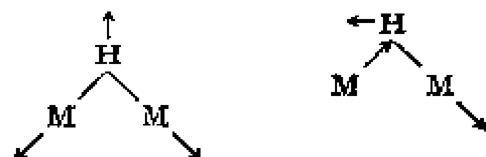
Karagounis和Issa[5]、Pershina和Raskin[6]报告了他们早期尝试记录吸附分子的拉曼光谱的工作结果，两组研究都以汞蒸气电弧灯作激发源，吸附剂是硅胶和微孔玻璃，Karagounis和Issa观察到，具有中心对称的有机大分子作为吸附分子时其选择定律被破坏（这一观象在最近的工作中尚未观察到），在单层覆盖下记录的萘、联苯、反式芪、三联苯、蒽等纯物质的拉曼谱中未曾看到新的拉曼谱线；在此各种情况下若有新拉曼谱线出现，都可用一简正红外活性模加以鉴别，而此简正红外活性模则由于通过局部磁场的扭曲已变为表面上的拉曼活性。他们还报导了纯固体联苯的强荧光带完全被单层覆盖吸附或低于单层覆盖的吸附所猝灭。应当认为这是一种特殊情况；较为一般的是吸附分子因吸附而产生一连续荧光光谱。例如Pershina和Raskin[6]就看到了完全覆盖下的吸附的乙腈、苯乙酮的荧光背底，并且发现将样品在空气中加热到500℃，以除去可能附加给荧光背底的有机杂质，是非常必要的。相对强的荧光与弱的拉曼谱带的竞争，使得拉曼检测的困难更为加重。

拉曼光谱对吸附研究的这些早期工作，支持了这样一种观点，即它可以得到在某种情况下用其它波谱所得不到的有用信息。在低频区因为红外光不能透过吸附剂，所以拉曼光谱能使我们检测到一般用红外光谱不能观察到的低频振动。通常可以认为，无机水溶液体系与表面吸附间存在着一定的相似性。因为水分有强烈的红外吸收，在整个红外频区得不到像样的水溶液红外谱图，这就迫使无机化学家转而采用拉曼光谱研究离子-溶剂间的作用以及无机化合物中金属-配位体的键合作用[7]。作为催化剂或催化剂担体的氧化物，像水一样，是中频和低频红外光的强吸收体，但却是不良的拉曼散射体。在拉曼

光谱使用的可见区，吸附物种的低频吸收将只对激发频率发生适当的位移，也就是说，它们可在不受担体吸收干扰的频区观察。此外，红外光谱和拉曼光谱的灵敏度也有所不同，这可从振动键与电磁辐射间相互作用的类型加以解释。根据前章讨论，红外吸收要求振动改变分子的偶极矩；而按照下文将要讨论的内容，拉曼光谱的强度则和极化率随振动的变化有关。多数催化氧化物和担体是离子型的，因此是不良拉曼散射体、红外强吸收体。

有机分子与表面间的键合很难用红外光谱检测，之所以如此，是因为这种键具有低频性质，从而在催化剂不透明区发生吸收。这种键也可能是不完全的离子键，所以拉曼光谱比红外谱更适于检测。以羰基氢簇配合物为例，可以看出其拉曼谱和红外谱的相对强度在这方面表现的行为：$Ru_4H_4(CO)_{12}$的氢模式在红外光谱中仅显示极弱特性，其拉曼谱带却呈现颇强的相对强度[8]。$Ru_4H_2D_2(CO)_{12}$的拉曼谱示于图3-1。

4个阴影带归属于跨接两个金属原子的H或D的对称和反对称模式：



Pt及其它金属上强吸附氢的性质可能与这些结构有关。众所周知，红外光谱检测不出室温下不可逆吸附的氢、但能检测出可逆吸附的氢[9]。有一种和观察结果相一致的假设认为：氢有两种键合方式，前一种如同簇配合物中的氢一样是强结合的桥式氢；后一种则是弱结合的线式氢。可以预期，线式键合氢比桥式键合氢更富离子性、因而是较强的红外吸收体。在Au和Pt形成合金时，将与Au的效应一致。对强键合氢（桥式），合金

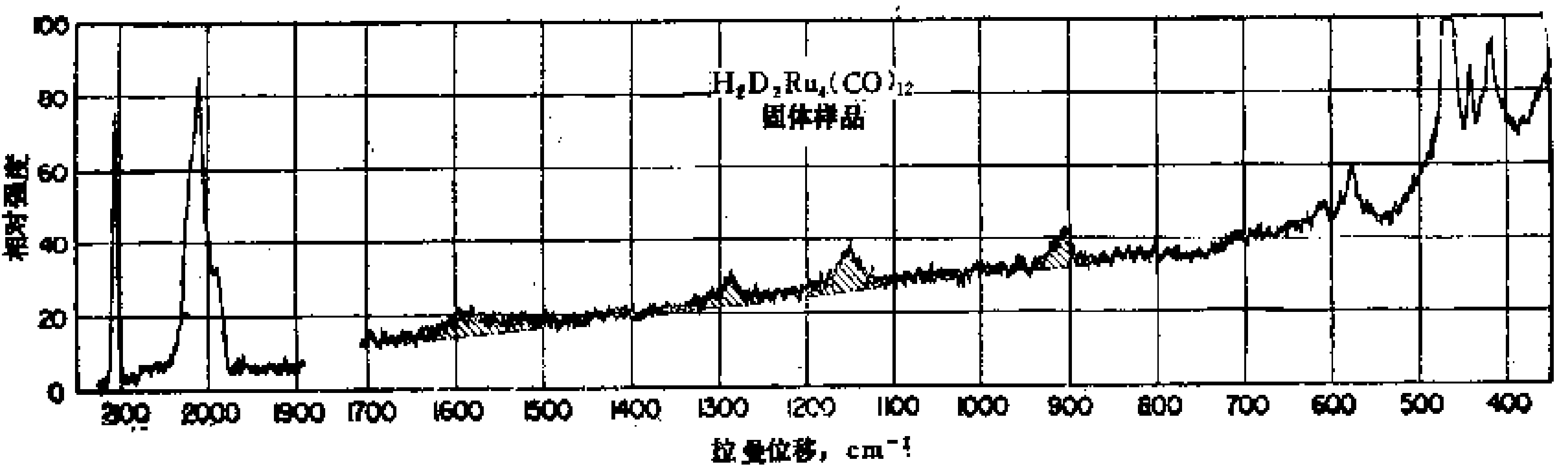


图 3-1 $Ru_4H_2D_2(CO)_{12}$的拉曼光谱[8]

减少格点，对弱键合氢（线式），则直至Au含量达到很高之前都不受影响。因此可以认为，可能存在着用红外光谱不能检测的非常重要的表面物种，有待拉曼光谱加以揭示。

自从以激光作为激发源的拉曼光谱出现以来，人们已经在若干化学分支领域作了新的尝试，这种趋势在催化研究文献中反映尤为明显。最近有三篇述评性文章[11-13]提出，拉曼光谱在表面研究的应用方面将有相当大的扩展势态。虽然要预言它进一步发展的大致方向是困难的，但预期在研究负载金属上的吸附物种方面将会成功。Buechler和Turkevich[14]使用负载的Pd和Pt进行尝试，未获成功；但Greenler和Slager[15]报导了他们研究银上较厚的苯甲酸膜（5nm）拉曼光谱的结果。研究负载金属取得成功的条件是要求在分析过程中要转动样品，以免入射辐射分解吸附的配合物。新近已用这种办法研究了负载的$CoO \cdot MoO_3$催化剂[16]。

散射光的消偏振比（后面讨论）是解释气相拉曼谱的有用分析方法，它可以辨别全对称拉曼谱线[17]。因为叠加的瑞利散射（瑞利散射的光量子后接拉曼散射的光量子）造成全部拉曼线完全消偏振，所以这项技术尚未应用于表面研究[18]。通过单反射或内反射激发表面，可以避免这一缺点[19]，但是由于涉及到为数不多的分子，所以必然造成强度减低。采用激光频率接近于产生共振拉曼效应的电子吸收的办法，可把强度提高几个数量级、从而能够克服这个问题[20]。Takenaka和Nakanaga[21]业已证明，使用在共振频率下单级全内反射(Single total internal reflection)方式进行激发，可以提供检测单层的必要灵敏度，偏振研究则可得到拉曼谱带的对称性和单层中分子取向方面的信息。

3.2. 拉曼效应理论

和粒子的任何其它非弹性碰撞一样，光量子和分子的能量交换、总能量和动量必须守恒。Tobias[7]证明，即便是可见光（如蓝色光）的一个光量子与轻的象氢那样的一个分子之间发生迎头碰撞，也会引起分子速度产生低于0.05%的变化，所以可有下面的近似式：

$$\frac{1}{2}MV_0^2=\frac{1}{2}MV_1^2 \tag{3-1}$$

式中的角注 0 表示碰撞前的速度，因此能量守恒方程，

$$h\nu_0+\frac{1}{2}MV_0^2+E_0=h\nu_1+\frac{1}{2}MV_1^2+E_1 \tag{3-2}$$

简化为：

$$E_0-E_1=h(\nu_1-\nu_0) \tag{3-3}$$

式中的E_0-E_1表示当假设激发辐射不足以引起一个电子跃迁的情况下，分子的内振动能和（或）转动能的变化。这意味着可以采用适于红外吸收光谱（见第二章）的相同常规分析方法来解释拉曼散射辐射的频移。

采取经典的电磁辐射的散射方法稍加解释，不无用途。

我们首先回顾一个加速电荷（或者更特殊地说是一个振荡偶极子），其在一定速度下的辐射功率由方程（3-4)给出：

$$I=(16\pi^4\nu_0^4/3c^3)\mu^2 \tag{3-4}$$

在这里ν_0是振荡频率、c是光速、μ是偶极子振荡的振幅。

$$\mu=\mu_0\cos 2\pi\nu_0 t \tag{3-5}$$

方程（3-4）和（3-5）用于永久偶极子或感应偶极子时，

$$\mu_0=\alpha E_0 \tag{3-6}$$

式（3-6）中的α是分子的极化率，E_0是辐射电场的振辐，它感生该偶极子。很明显，分子的极化率取决于分子中电荷的分布、并随分子的振动而变化。对于频率ν_m的任一给定简正模型，我们可以写作：

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos(2\pi\nu_m t + \beta) \tag{3-7}$$

此式中的β是一任意相位，α_0是平衡极化率。将式（3-5）至（3-7）代入式（3-4）、并使用三角等式

$$\cos\alpha\cos\beta = \frac{1}{2}[\cos(\alpha+\beta) + \cos(\alpha-\beta)]$$

时，则可得到：

$$I = (16\pi^4\nu^4/3c^3)\Big\{\alpha_0^2 E_0^2 \cos^2 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2}\alpha_1^2 E_0^2 \cos^2[2\pi(\nu_0+\nu_m)t+\beta] + \frac{1}{2}\alpha_1^2 E_0^2 \cos^2[2\pi(\nu_0-\nu_m)t-\beta] + \text{交叉项}\Big\} \tag{3-8}$$

如果忽略交叉项，则大括弧中第一项代表在激发频率ν_0下的弹性散射（或瑞利散射），而ν_0仅决定于平衡极化率α_0，第二项和第三项可视为具有分子频率的激发辐射的经典“差拍”频率（beat frequcis），它们分别是反斯托克斯-拉曼谱线和斯托克斯-拉曼谱线[23]。假如我们仔细观察方程（3-8）的系数中所用的频率，反斯托克斯线与斯托克斯线的强度比应为$(\nu_0+\nu_m)^4/(\nu_0-\nu_m)^4$变得十分明显。根据直观知识假定有某些说明受激振动分子集居的加权，因此可将其能量加给散射光量子，经过适当的量子力学处理后应当给出以下修正比[24]：

$$\frac{(\nu_0+\nu_m)^4}{(\nu_0-\nu_m)^4}e^{-h\nu_m/kT}$$

应当强调指出，正是一个分子的极化率变化才使分子与电磁辐射相互作用后产生一个拉曼散射光量子。我们可以再把方程（3-7）按简正坐标写为泰勒级数展开式：

$$\alpha=\alpha_0+\sum_k\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_k}\right)_0 Q_k+\text{高次项} \qquad (3\text{-}7')$$

式中Q_k是沿简正坐标的振幅，求和是对所有的简正坐标进行，在平衡位置计算导数[27]。显然，把方程(3-7′)代入方程(3-8)可导出拉曼散射的强度表达式，拉曼散射从而取决于$(\partial\alpha/\partial Q_k)^2$一类项的总和，即拉曼散射强度决定于和振动有关的极化率变化的平方。

方程（3-6）把一个矢量电场E与另一个矢量感应偶极子μ关联了起来，注意到这一点十分重要。通常，就两矢量彼此间可取任意方向来说，α为一张量，其3×3矩阵中的各分量和电场矢量的分子量无关，而由相对于某些非旋转坐标系的分子的取向决定。

$$\begin{matrix}\mu & = & \alpha & E\end{matrix}$$
$$\begin{pmatrix}\mu_x\\ \mu_y\\ \mu_z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz}\\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz}\\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}E_x\\ E_y\\ E_z\end{pmatrix} \qquad (3\text{-}9)$$

此张量的对角线元α_{xx}、α_{yy}、α_{zz}规定分别沿在x、y、z轴方向上感应产生的偶极矩分量的量值，为在相同（x、y、z）轴方向上的振荡电磁场的分量。非对角线元是交叉项，也就是α_{zx}规定为由电场x分量引起的偶极子的z分量的贡献。任何分子都存在一组其所有非对角线分量为零的轴，相对于这些轴的μ和E之间的关系符合以下简式[25]：

$$\mu_1=\alpha_1E_1,\ \mu_2=\alpha_2E_2,\ \mu_3=\alpha_3E_3 \qquad (3\text{-}10)$$

轴1、2、3称为极化率主轴，与之相关的α_1、α_2和α_3是极化率的主值。可以用一极化率椭球描绘处于平衡位置的分子极化率，椭球的大小正比于极化率的主值。兹将Tobias[7]工作的几个例子转录于图3-2，图中所描绘的5种分子的瑞利散射相对强度是明显的；但如要定出拉曼散射，则必须确定该极化率椭球在形状和取向上随分子振动的变化。三原子的 CO_2和 SO_2 的振动图

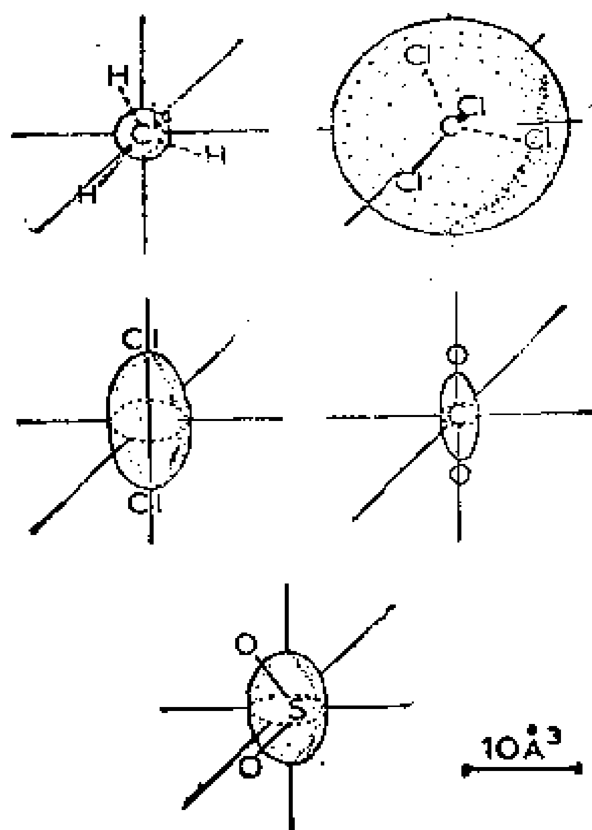


图 3-2 某些简单分子的极化率椭球[7](按比例绘制)

解分别示于图3-3和图3-4。显见，CO_2和SO_2 的对称伸展模和 SO_2 的弯曲模改变了极化率椭球的形状，因此它们是拉曼活性

的。SO_2的反对称伸展不改变分子的形状，但相对于固定参考系而言却导致极化率椭球的取向发生变化。极化率方面的这一变化也会使ν_3模式成为拉曼活性。极化率椭球的形状改变而取向不变的CO_2反对称伸展模和弯曲模，不是拉曼活性的事实并不十分明显。很清楚，在这两种模式的极端情况下，椭球相对旋转180°，沿简正坐标偏移的极值分别为Q_k和$-Q_k$，所以如果不管方程（3-7′）的高次项，我们就会发现与ν_2和ν_3联系的极化率张量的任一分量α_{ij}有以下的关系

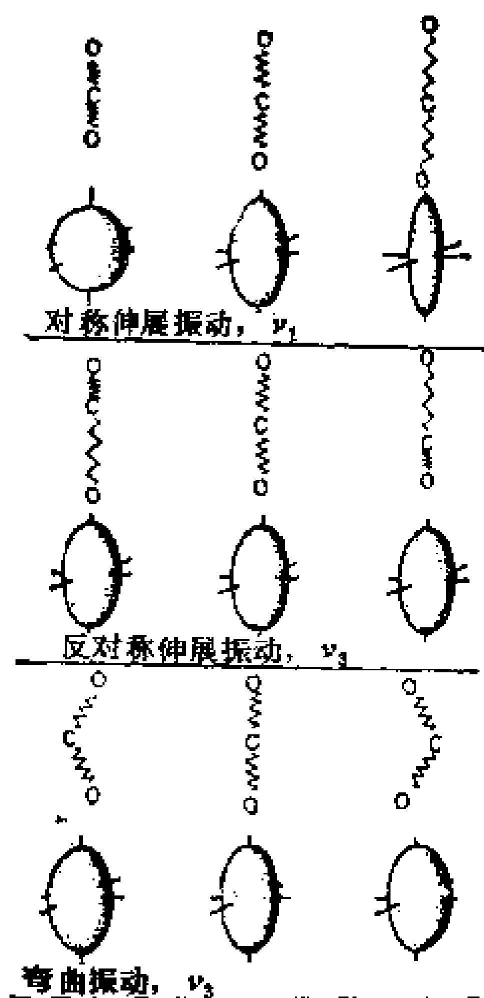


图 3-8　CO_2振动过程中极化率的变化[7]（无标度）

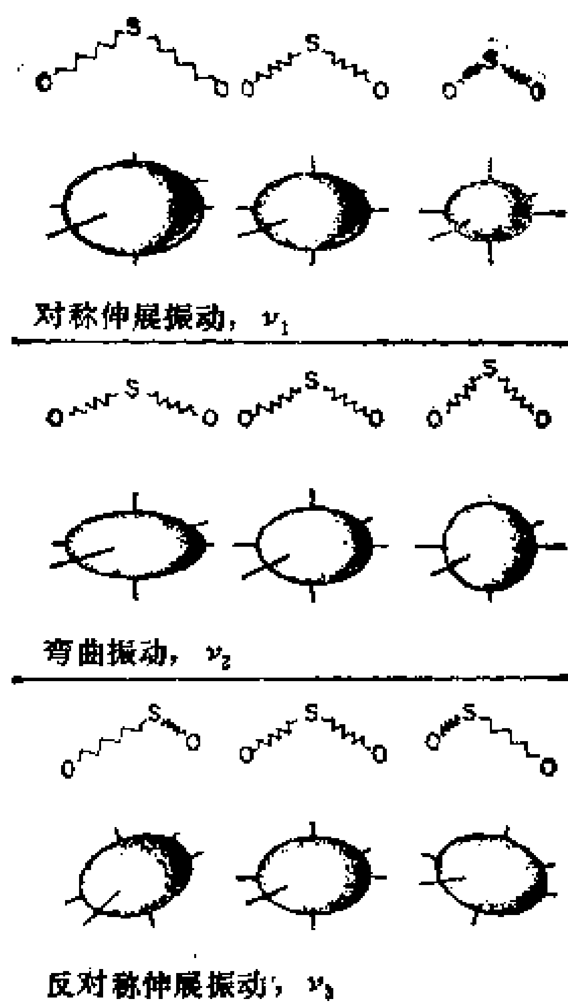


图 3-4 SO_2振动过程中极化率的变化[7]（无标度）

$$\alpha_{ij}=\alpha_{ij0}+\left(\frac{\partial\alpha_{ij}}{\partial Q_k}\right)_0 Q_k=\alpha_{ij0}+\left(\frac{\partial\alpha_{ij}}{\partial Q_k}\right)_0(-Q_k) \tag{3-11}$$

仅当 $(\partial\alpha_{ij}/\partial Q_k)_0=0$和$\alpha_{ij}=\alpha_{ij0}$时，此式才能成立。$\nu_2$和 ν_3 自然会引起偶极矩变化，因此是红外活性的。对于具有对称中心的分子有一普遍的原则，即对于对称中心为反对称的振动是拉曼非活性的、但却是红外活性的，而所有对于对称中心为对称

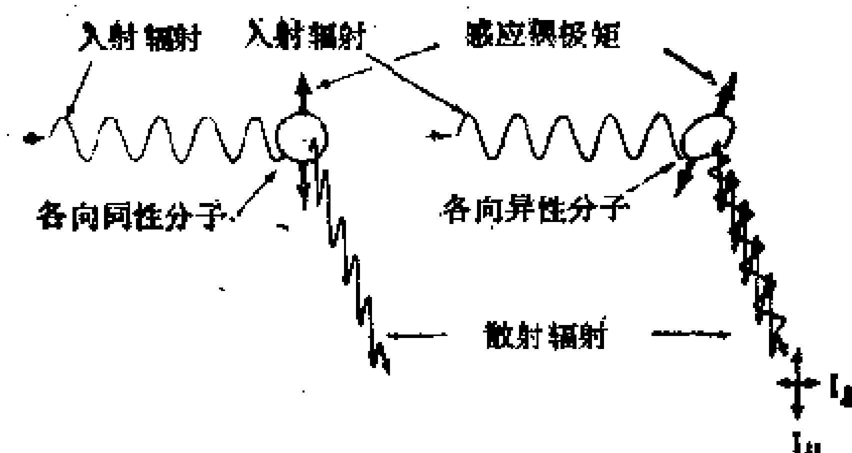


图 3-5 各向同性分子和各向异性分子的感应偶极矩产生的散射辐射[25]

的振动则是拉曼活性的、红外非活性的。

如图3-5所示，假如入射的激发辐射在垂直方向是平面偏振的，并且在以相同水平平面成90°的方向检测散射辐射，则像CCl_4这类各向同性分子应有一和分子取向无关的垂直感应偶极子，其散射辐射仍然维持垂直偏振；而像SO_2这类各向异性分子，其感应偶极子不必平行于激发辐射的电场，它的确切取向应决定于分子对于电场的取向。Wilson等[26]证实，对于任何类型分子，对分子的所有取向平均后产生两个旋转不变的极化率主值函数：

$$\alpha_i = \frac{1}{3}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) \tag{3-12}$$

$$(\alpha_a)^2 = \frac{1}{2}[(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2 + 6(\alpha_4^2 + \alpha_5^2 + \alpha_6^2)] \tag{3-13}$$

这两个关系式把极化率分解为各向同性的（α_i）和各向异性的（α_a）两部分，后者（即α_a）往往用以表示消偏振比。使用平面偏振的激发辐射，当在与电场和散射传播方向成垂直的方向上检测散射辐射时（按图3-5的假设），则横向（⊥）和纵向（‖）强度比由下式给出[26]：

$$\rho_p = \frac{I_\perp}{I_\parallel} = \frac{3(\alpha_a)^2}{45(\alpha_i)^2 + 4(\alpha_a)^2} \tag{3-14}$$

假定使用自然的，即非偏振的激发辐射，并在相同的几何图形下观察时，强度比变为[26]：

$$\rho_n = \frac{I_\perp}{I_\parallel} = \frac{6(\alpha_a)^2}{45(\alpha_i)^2 + 7(\alpha_a)^2} \tag{3-15}$$

上述方程实际上适用于瑞利散射；但用极化率导数取代上式的主极化率时，就得到适用于拉曼散射强度的类似方程[24]。消偏振比（3-14）和（3-15）能用于鉴别全对称振动。一个处于全对称振动的分子，ρ_p在0到3/4之间，ρ_n在0到6/7之间，处于全对称振动的各向同性分子，其ρ_p和ρ_n都等于零，即$\alpha_a=0$。如果振动模式对于处在平衡位置的分子的各个对称元素是反对称的，则$\alpha_i=0$、ρ_p是3/4、ρ_n为6/7，称此拉曼谱带为消偏的。解释多孔物质上吸附物种的拉曼谱带的消偏振比时要特别仔细，这是因为激发的多重散射和拉曼辐射都会使所有的拉曼带趋向于消偏[18]。如果我们感兴趣的是催化剂的结构，而不是催化剂上的吸附物种(复合氧化物催化剂或许就是这种情况)[16,27]，当把被研究的催化剂浸没在具有合适折射率的液体中时，就有可能把激发辐射的瑞利散射限制到最小，从而获得有用的消偏振比[24]。

量子力学处理拉曼散射的结果表明，其振动选择定律与红

外光谱相同，即对简谐振子（harmonic vibrator）为 $\Delta v=\pm 1$（理论转动拉曼谱的选择定律为 $\Delta J=0$，± 2；而不是 $\Delta J=0$，± 1，但这与表面研究无关[24]）。因此在拉曼谱上看到的每一谱带，都应与引起极化率发生变化的基频简正模式有关。非谐性会增加弱组合带、或谐波带；而当谐波带或组合带的频率近于和基频相同时（费米共振）[25]，此谐波带（或组合带）也可能不那么弱，这种情况和红外光谱类似。对于绝对强度测量来说，一张谱图所提供的信息，对这两种光谱不尽相同，这一工作对拉曼光谱比红外光谱更加困难。激光光源能使样品有大光照量，从而较易测量，但是测定有效散射体积和收集立体角等十分困难，像多数催化材料那样部分透明的样品尤其如此。由同一种吸附分子得到的两种谱带的相对强度大概已有报告，对于硅胶吸附吡啶的情况（只此体系已为若干实验室研究过）[28~31]，当在相同表面覆盖度下观察时，似可重复一分子的强度比。

基团的拉曼频率和分子被吸附后频率的位移，与红外光谱中适用的解释相同，并有同样的不准确性（见第二章）；但是两种光谱的谱带强度变化却根本不同。红外谱带强度和偶极矩的导数平方成正比，拉曼谱带强度则比例于极化率的导数平方，按平衡位置下的简正坐标计算导数。偶极矩对红外活性振动的简正坐标位移作图有一极大值，相对于平衡位置而言，此极大值的位置决定于成键的类型[32]，因此偶极子导数可以为正，也可以为负，而红外强度究竟是分子成键中微扰的强函数还是弱函数，则决定于偶极子曲线上相对于平衡位置的极大位置。另一方面，极化率-简正坐标位移曲线对零位移点总是对称的，所以Hendra和Stratton[33]论证说，对于对称振动的拉曼强度，其极化率导数必然随极化率而单调地增大或降低，极化

率本身又直接和键强、因而也和键级有关。他们列举Yoshino和Bernstein[34]报告的极化率与碳—碳单、双、叁键的键级之间有近乎线性关系的实验事实为例，证明了这种观点。苯的碳—碳键的键级1.5，其极化率导数恰落在单、双键之间，由此可以假定，拉曼谱带强度随吸附发生的变化能够直接解释为因吸附而出现的键强变化。很清楚，如果仅只测量相对强度，参比键应当是不受吸附过程干扰的键。

3.3. 实验注意事项

尽管Hathaway根据市售谱仪所写的拉曼光谱仪器及其技术的述评或许有些过时，但它依然是一个有关拉曼谱仪的光源、单色器、检测器规格的有用概要。本章我们对有关拉曼谱仪的组件仅作一简短注释，但对于研究固体吸附特别重要的取样技术、荧光等问题则将详加说明。吸附物种的激光拉曼光谱学的综述文献中[11-13]，也已包括了这些课题的内容。

为了克服拉曼散射固有的效能低和因表面吸附了分子、每单位照射体积中散射分子浓度低的复合缺点，必须使用特高密度的辐射，所以表面研究工作必须考虑使用激光光源。此外，近代激光的稳定性（相对于汞灯）和线偏振性也可视为其内含优点。由于产生激光的气体放电，或者用于激励受激介质的外用灯放电，在激光线间必有激光发散，对此可用多层电介质（窄带通）过滤器消除。换言之，使用长光程或束扩展器与一光栏组合，可以从高准直的激光发射中有效消除非准直的背底发射。Tam等[36]报告说，与使用干涉滤光器损失能量40%相比、采用后一种方法传输到样品上的能量约损失20%(514.4nm氩离子激光线、线宽=1.0nm)。扩展器还有另外一个好处，就是减少样品的局部发热，而局部发热则是有色样品的一

个问题。

现将拉曼研究工作最常使用的激光器及其频率给出如下：

激光器	频率
氦-氖	632.8nm
氩离子	488.0nm,514.5nm
氪离子	530.9nm,647.1nm

所列各激光器都是市售的。此外尚有数条谱线，其辐射强度比上述各个激光器所列出的辐射线强度低。已知拉曼散射与ν_0^4的依赖关系，可以想见通常应当使用能得到的最高频率。有些情况并非如此，部分原因是ν_0^4的依赖关系没有考虑到探测器的特点。Hawes等[37]报告指出，颇为重要的特性参数信噪比约按$\nu_0^{3/2}$增大。此外使用较低频率常常可减少样品发热，对减少所研究的局部频区的荧光也是有效的[37]。

市售光谱仪的光电探测器已有30多年[38]使用历史，是表面研究工作最常使用的一类探测器。现代光电探测器已作了重大改进，个别的在前面提到的激光器频率范围内已经达到约10%的量子效率[13]，在设想表面上低于单层浓度的极低光通量情况下，光电管具有几乎可直读（数字输出）噪声与信号的能力。r 谱仪和X射线谱仪首先利用了这类信号的处理，通常称之为光量子计数器。管中残余气体电离所产生的噪声脉冲大于信号脉冲，而随机热脉冲因为不穿经整个光电倍增器、一般低于信号强度[35]。使用快电子线路测量各个脉冲，即脉冲经前放、整形后，馈送到脉冲高度分析器，经过对特大或特小脉冲进行甄别，从而提高信噪比。迄今为止，仅有吸附研究的个别体系使用直流放大。Hathaway[35]及Hendra和Loader[39]对若干种探测器线路作了讨论，他们之中Hendra和Loader认

为[39]直流系统可采用的大的消零是个优点，不过，对于没有大荧光背底的样品似不必要。

使用单个单色器有可能得到气体和液体物质的拉曼光谱，但是对于粉末固体样品来说，其拉曼强度约为瑞利散射和Tyndall散射（粒子散射大于激发波长）联合强度的10^{-9}[12]。因此，实际应用基本上是使用双或叁单色器有利于抑制杂散光。Christensen和Potter[40]定义的三类双单色器系统是：双光路单色器、双联单色器和串联单色器。双光路单色器有一个色散单元，常为一块光栅，其光学设计为一块光栅使用两次，以达到双色散的目的。使用双光路单色器时必须有某些方法，以甄别第一光路（衍射）的杂散光。方法之一是在第一和第二衍射之间的光程上放置一个斩波器、并用一台调谐放大器消除第一光路的直流杂散光[35]。双单色器有两个分立排布的光栅，其第一光栅的出射狭缝正好是第二光栅的入射狭缝。如Christensen和Potter[40]所示，两光栅间公共狭缝的联合透镜作用和第二光栅（对第一光栅产生的有序光谱进行操作）的色散仅供作转换图象，也就是说仅发生单色散。双联单色器具有和其它双单色器一样的抑制杂散光效率高的优点；此外，两个光栅严格固定在同一轴上还可以有效地消除轨迹误差。串联单色器是把两个单色器顺序串在一起，比双联单色器价格低，但难以做到使两色散元件的轨迹相同。三类双单色器都有商品仪器，Hathawya[35]给出了三类各自的光路图。

原则上讲，在相对于激发光束传播方向的任何角度上都能观察拉曼散射，图3-6给出三种最常使用的实验装置，拉曼辐射的激发与收集间夹角分别为0°、90°、180°，0°装置要求样品相对要薄、适宜的厚度根据样品的吸收和散射性质决定。有的研究报告指出[40a]，对于压制成的氧化铝薄片，在180°照射下适宜的

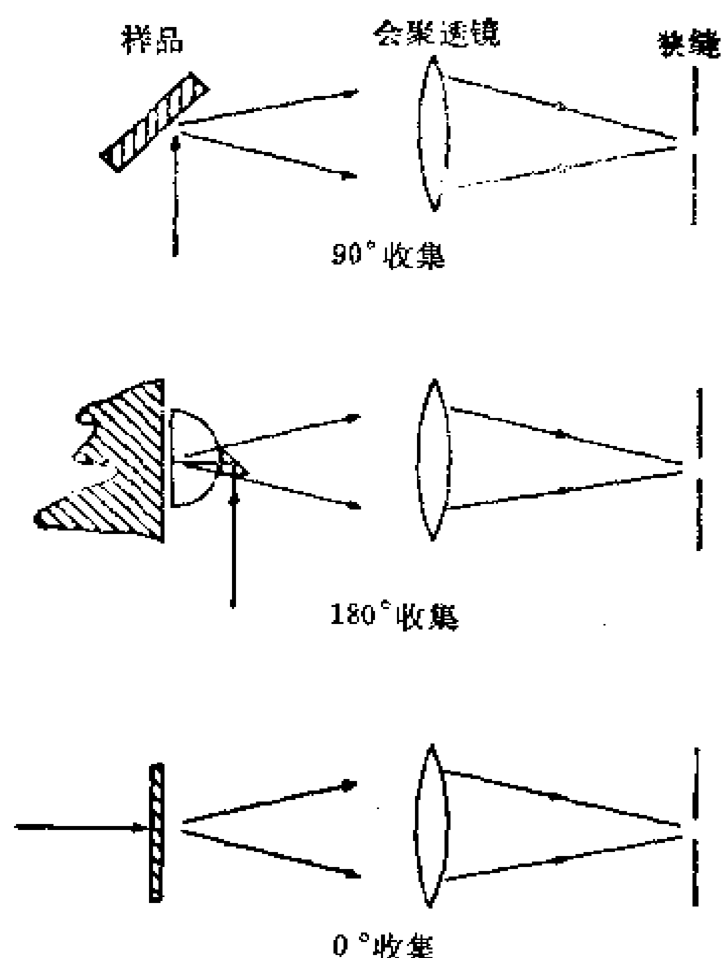


图 3-6 三种拉曼辐射的激发和收集几何图

厚度为1.5～2mm，若为清净样品，在薄片后面安置一个抛光的铂反射器圆盘，可提高讯号强度50%。Zimmerer 和 Kiefer[41]介绍了一种180°照射的技术，也可使激发辐射横切表面旋转（如图3-7所示）。采用这种技术只需一个运动部件，即一旋转透镜；为了研究催化剂，应有一个与此项技术配合的可加热和抽空的样品池。看来这种方法较Keifer和 Bernstein[42]所述的样品旋转法优越，Brown和Makovsky[16]已采用此法研究了钴-钼催化剂，并且避免了该催化剂的分解。

用于拉曼表面研究的样品池，在颇大的程度上是很不成熟

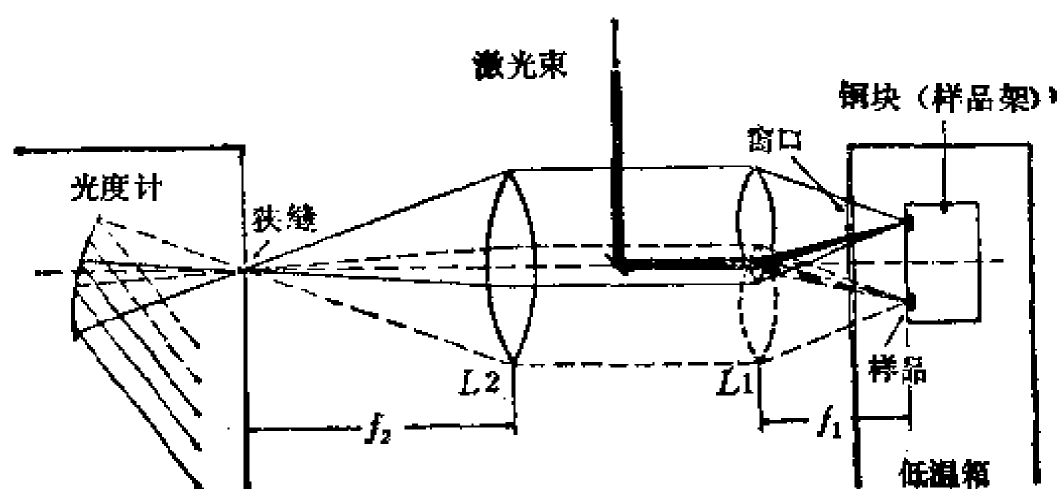


图 3-7 拉曼光谱的旋转表面扫描技术示意图[41]

L_1—旋转透镜，将激光束会聚于样品表面、同时收集反向的散射拉曼光线；
L_2—会聚拉曼光线到光度计狭缝；
f —透镜焦距；
…符号指示光轴

的，一般包括一支石英管，其内焊有一块与石英管的管轴成90°或45°角的光学平面，并有与该石英管连接的合适阀件与真空表。Hendra等[43]介绍了一种可把样品管在谱仪上重复定位的简单装置，约1g粉末状试样以玻璃毛固定，由重量变化计算气体吸附量。Ravi和Hardin[45]对Peri与Hannan设计的红外样品池作了改进，可以在一个样品池里对同一样品图片进行红外和拉曼光谱研究。样品圆片附连在一石英杆上，石英杆有一包封的铁心，因此可通过磁性吸引使其移动，从而达到把样品固定在红外窗口或拉曼窗口，或者固定在炉体部分。Kagel等[46]设计的样品池十分别致，既可用于红外工作，也可用于拉曼研究，能经受650磅/英寸²（1磅/英寸²=6894.76Pa）以上的压力。Schrader和Hill[47]设计了一种更为先进的主管/光学平面拉曼池，主池为硬质玻璃，由可伐焊接到可烘烤的全金属

阀件上，样品端绕以镍铬加热丝，外罩一充装有传热液体的环形筒，见图3-8，整个池子可在450℃烘烤。这种池子的真正优点在于能够记录室温以上、多半是反应条件下的拉曼光谱。就红外吸收来说，热样品的辐射给记录吸收谱造成困难，但研究拉曼光谱时仅是斯托克斯和反斯托克斯线之间的强度比受到影响。

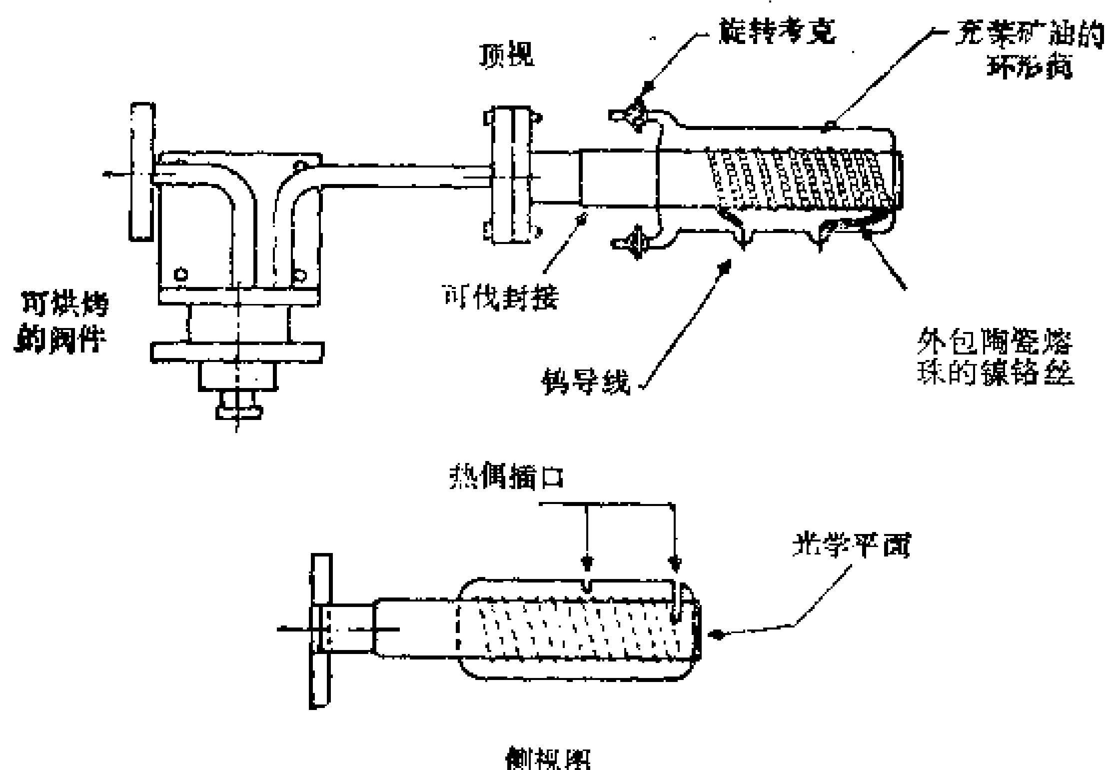


图 3-8 变温拉曼池[47]

宽散射背底或荧光，不仅是表面拉曼研究才有的现象，只不过在这种情况下由于表面拉曼谱带的强度非常之弱，才使它们给拉曼光谱研究带来了更多的麻烦。几乎所有的研究者都认为有机杂质会给这种背底附加一个很大的分量，在氧气氛中加热氧化硅样品到500℃时可将其除去[30]。Adams等[45]报告说，100℃下以过氧化氢或浓硝酸再加高氯酸钾处理，对多孔耐热

玻璃也会奏效；但是Buechler和Turkevich[14]用浓的沸硝酸处理，却未能消除这种耐热玻璃棒的荧光背底。因为当激发频率从488.0nm变动到647.1nm时，光谱的绝对频率接近于一个常数，约17500cm^{-1}，所以，Buechler和Turkevich研究涉及的无疑是一个荧光峰，对于真实的拉曼谱带，相对于激发频率的位移当然恒定不变。500℃氧化仅可消除氧化铝（以及含氧化物的氧化铝）的部分荧光背底，其剩余部分的绝对频率近似16,000cm^{-1}，它与激发频率无关[18]由于它为气相氧局部猝熄，所以荧光部分地必然与表面有关。Jeziorowski和Knözinger[18]最初认为氧化铝的散射背底是由于表面与体相结构的缺陷所造成的，但是通过800℃退火可以有效地减少这些缺陷。近来他们的研究结果[48a]证明，碱性氧化物的大部分散射背底与表面氢氧化物有关，背底强度与MgO上的氢氧化物密度之间存在线性关系；η-Al_2O_3的情况与此也很类似，但关系不呈线性，估计这是因为氧化铝上的氢氧化物不仅提供了一种贡献的缘故。除去有机杂质后可得到这种相互关系，并在473K下对重新羟基化是可逆的。如果按照假设，仅有碱性特征的氢氧化物是强散射体的话，那么，在773K简单地氧化掉有机杂质后，较多酸性表面的SiO_2反比Al_2O_3更易于释放荧光就不难理解了。

过渡金属杂质很可能也对荧光有贡献。Angell[49]报告了分子筛的荧光初始背底大小与铁的不均匀程度变迁二者之间的荧光关系，以及Eu(Ⅲ)Y型分子筛荧光谱与已知Eu的荧光关系。实际上吸附水的拉曼散射宽谱带贡献也可以是"荧光"的成因之一[50]，但是当水带（常发生在$\Delta\nu=3400cm^{-1}$）与任何荧光分得很开时[48]，显然这种贡献是很小的。

除去恒定的绝对频率与激发频率无关外，可在切断激发照

射后通过测量发射寿命以识别拉曼散射与荧光，拉曼作用的时间约为10^{-14}s[24]，荧光的寿命则远大于此。Van Duyne等[51]报告了一种表面上吸附物种的荧光寿命，经初步测量为4×10^{-9}s，拉曼讯号与荧光讯号的瞬时分辨不仅足以清楚地识别一种谱带的起源，还可用来抑制荧光讯号。为此，需要有一个幅宽为毫微秒（10^{-9}s）级的脉冲源和一个仅当脉冲源接通才进行计数处理的探测器，要求脉冲的重复速率必须足够慢，以使荧光讯号在两脉冲之间衰减到很低的水平。Van Duyne等[51]就荧光寿命、激光脉冲形状、激光脉冲的重复速率和平均激光功率的函数的信噪比，计算了它们的理论改进可能性，并且还介绍了两种仪器设计。晚近，Harris等[52]已经证明，快发射体（寿命4.5ns）和慢发射体（寿命15.6ns）的拉曼信号对荧光的时间分辨增强，分别为34和115。此论证使用了掺有荧光体的苯溶液，并在溶剂的992cm^{-1}谱带处进行测量；当然，选择一种能减少荧光的激光频率和信号平均技术，大概也会改善信噪比，而且在有或无时间分辨的场合均可使用。

3.4. 拉曼光谱在吸附与催化研究中的应用

3.4.1. 体相结构

氧化物催化剂和氧化物催化剂担体，由于它们成键的离子特性是弱的拉曼散射体，因此，允许它们在欲研究的吸附分子的整个振动频率范围内保证拉曼散射也是弱的，而且，一般而言，对于催化剂的体相结构研究没有多大用途。例如耐热玻璃上负载氧化镍（其负载量范围由饱和硝酸镍水溶液得到），得不到明显的拉曼谱，仅仅是石英玻璃的拉曼谱本身略有一些变化[48]。这些催化剂的颜色很不相同，由浅黄经绿到黑色。

沸石分子筛的研究较为成功，在0～500cm^{-1}间的区域观察到了特征小带，这一区域与红外研究的沸石结构孔窗有关[53]但Angell[49]未能在拉曼光谱上建立类似的关系。沸石出现的最强谱带起因于Si—O—Si键，而这组在红外光谱上很强的反对称伸展振动，在拉曼光谱上却不出现。拉曼光谱为检测与沸石骨架相联系的小量无机离子提供了一个十分灵敏的分析方法。例如可检测四甲基氨离子、硫酸根、硝酸根，硫酸根的检出浓度低于1(wt)%[49]。

用拉曼光谱研究催化剂的结构，迄今报导的最成功例子是钼的混合氧化物。Oganowski等[27]对若干混合氧化物所观察到的全部红外谱带和拉曼谱带作了规定，他们得出结论认为：活性催化剂由$MgMoO_4$和MoO_3的固溶体组成，$MgMoO_4$具有四面体结构，作为八面体MoO_3相的担体，对乙苯氧化脱氢生成苯乙烯起着活化作用。Brown和Makovsky[16]对一种SiO_2-Al_2O_3负载CoO-MoO_3的工业催化剂进行了研究，获得其使用前、预硫化后和使用后三种状态的拉曼谱图，没有发现能归属于体相MoO_3的谱带，因此它可作为MoO_3与担体间存在强烈作用的证明。在Mo-O伸展区检测了若干谱带，877cm^{-1}的最强带归属于Mo-O-Mo结构，948cm^{-1}次强带归属于终端Mo-O结构；此光谱与10%MoO_3/Al_2O_3的谱图基本等同，也就是说不出现Co的有关谱带。硫化过的催化剂拉曼光曼中Mo-O伸展被Mo-S带取代，即使在没有把全部氧消除掉的情况下经过硫化的催化剂上也未能检测到Mo-O带。这个事实提示人们：只有表面氧化物（硫化过的）结构能充分极化，其谱带才能被检测出来。Brown等[53a]在对若干工业催化剂的最新研究当中发表了另外一些谱图，支持MoO_3与Al_2O_3表面具有强烈作用的看法：MoO_3负载量超过单层覆盖需要量时才出现MoO_3相的谱

带，当加入MoO_3时，一般来说氧化铝的荧光背底消失，至少是减少[33a]，因此荧光大概起因于表面羟基[48a]。基于这些事实，他们得出结论认为钼与氧化铝的表面羟基发生作用。

煤液化反应器使用$Co-MoO_3$催化剂，最强的拉曼谱带由焦碳引起，也还检测到了很弱的Mo-S谱带。虽然没有作出任何解释，除$405cm^{-1}$的小峰外，其余所有谱带都可归因于残炭。炭表面上的官能团分析和用过的催化剂上残炭的结构分析，或许是表面拉曼光谱的一个很有生机的领域。

Buechler和Turkevich[14]研究了石英玻璃上负载MoO_3的拉曼光谱，其$987cm^{-1}$最强带和Al_2O_3上负载MoO_3的谱带颇不相同，但也可归属于Mo—O伸展振动。此样品经氢气还原后$987cm^{-1}$谱带的强度约降低到原强度的1/3，氧化后又恢复了该带强度，但无论氧化、还原都不生成任何新谱带。

3.4.2. 表面结构和吸附中心

大量文献资料报导了关于氧化物表面羟基的红外光谱，而拉曼光谱的羟基谱带却颇为少见[54]。之所以如此，原因在于OH键的偶极矩大而极化率小。Adams等[48]报导了氧化的耐热玻璃固溶体在$3716cm^{-1}$的谱带，真空条件下65℃脱附多层水并加热到250℃均不影响此带强度，但250℃热处理后在$3743cm^{-1}$处出现一强度较大的新谱带，这大概就是Buechler和Turkevich[14]在氧气氛中将耐热玻璃样品加热到600℃以上时所观察到的$3750cm^{-1}$同一谱带，而且在SiO_2的红外光谱研究当中[54]也常有此报导。当耐热玻璃吸附了其它气体、或者其表面被甲基化时，此谱带并不发生变化；由此我们可以认为，它可能不是表面羟基，尽管此谱带的频率、谱带的窄度、以及它的频率靠近表面羟基，都指示它是属于非氢键型的羟基。

曾有报告间接证明吸附分子与表面羟基的作用。由红外研

究得知，苯引起Si—OH伸展振动频率向长波位移很大，但吸附苯的频率变化甚小[54]就拉曼来说，相对于液体苯、苯频率受到的微扰同样很小。但是994cm^{-1}拉曼谱带比其它谱带的强度大为减弱。此994cm^{-1}带归属为苯环呼吸模式（breathing mode），而Egerton等[30]则将此强度的减弱解释为是环电子极化率下降的结果。SiO_2吸附噻吩的行为酷似吸附苯的行为，对其结果的解释也相类似[36]，834cm^{-1}带也归属于环呼吸模式，吸附时其相对强度减弱、减弱的程度与覆盖度的下降同步，而对于Si—OH上的吸附则存在着独立的红外证据[55]，因此，依照苯和噻吩之间的类似性推论拉曼与红外光谱，表明噻吩是通过π电子吸附在硅醇基上，而不是如预期的与硫作用。

研究氧化物表面结构最常用的探针分子是吡啶。像苯和噻吩的情况一样，易受微扰的吡啶的振动模是环呼吸模式，但它和噻吩不同，吸附是通过环杂原子发生的，同时这些模式的频率有明显位移。不同覆盖度下SiO_2吸附吡啶的拉曼谱见图3-9和图3-10。不同覆盖度的变化，通过分别改变压力和温度来实现。低压或高温时，主谱带在1006cm^{-1}和1036cm^{-1}出现；高压或低温时，991cm^{-1}和1032cm^{-1}处呈最强带，后者在液体吡啶频率的1cm^{-1}范围以内，所以归属为物理吸附的吡啶[29-31]，低覆盖度下的振动频率与对10%吡啶水溶液所观察到的情况相近，因此应归属于吡啶与表面羟基形成的氢键[29-31]；高于1030cm^{-1}的谱带ν_{12}，是一个三角的环呼吸模式，不受吸附的强烈影响，在液态、物理吸附态和氢键合态吡啶的各种情况下，谱带ν_{12}由1031cm^{-1}位移到1032cm^{-1}和1036cm^{-1}，低频带ν_1是对称的环呼吸模式，因此受到吸附的强烈影响，在液态，物理吸附态和氢键合吡啶的各种情况下，它从992cm^{-1}位移到991cm^{-1}和1007cm^{-1}。这样，我们可以把图3-9和图3-10看作是

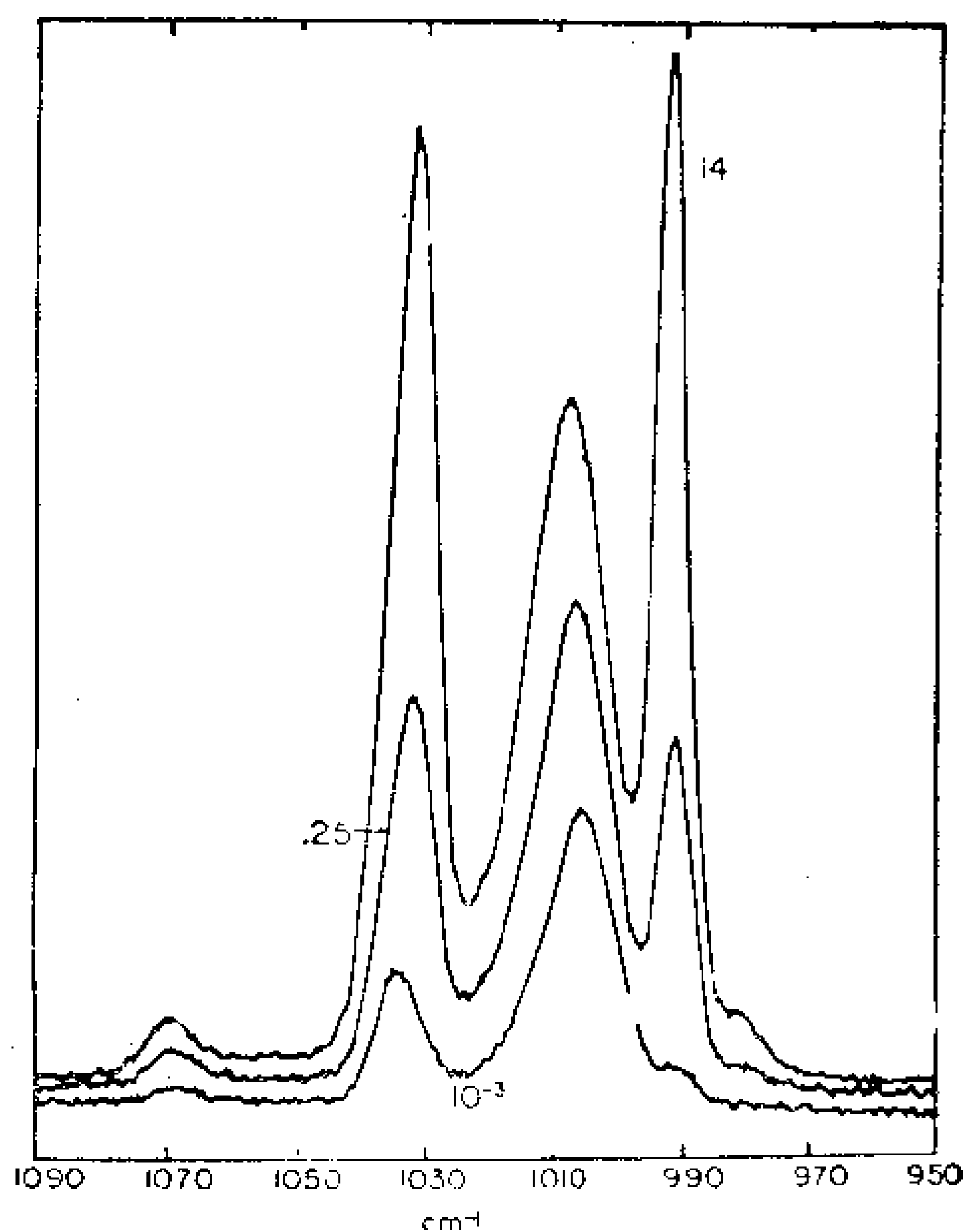


图 3-9 不同表面覆盖度下吡啶在硅胶上的吸附[31]
(图上压强单位为torr)

物理吸附物种和氢键合物种的组合，二者的比随覆盖度而变化。氧化铝吸附吡啶产生第三种吸附物种，成为一个与配位不饱和阳离子键合的Lewis物种。Hendra等[29]对γ-Al_2O_3在吡啶最低覆盖度下进行研究，观察到一个1010cm^{-1}单谱带，Eger-

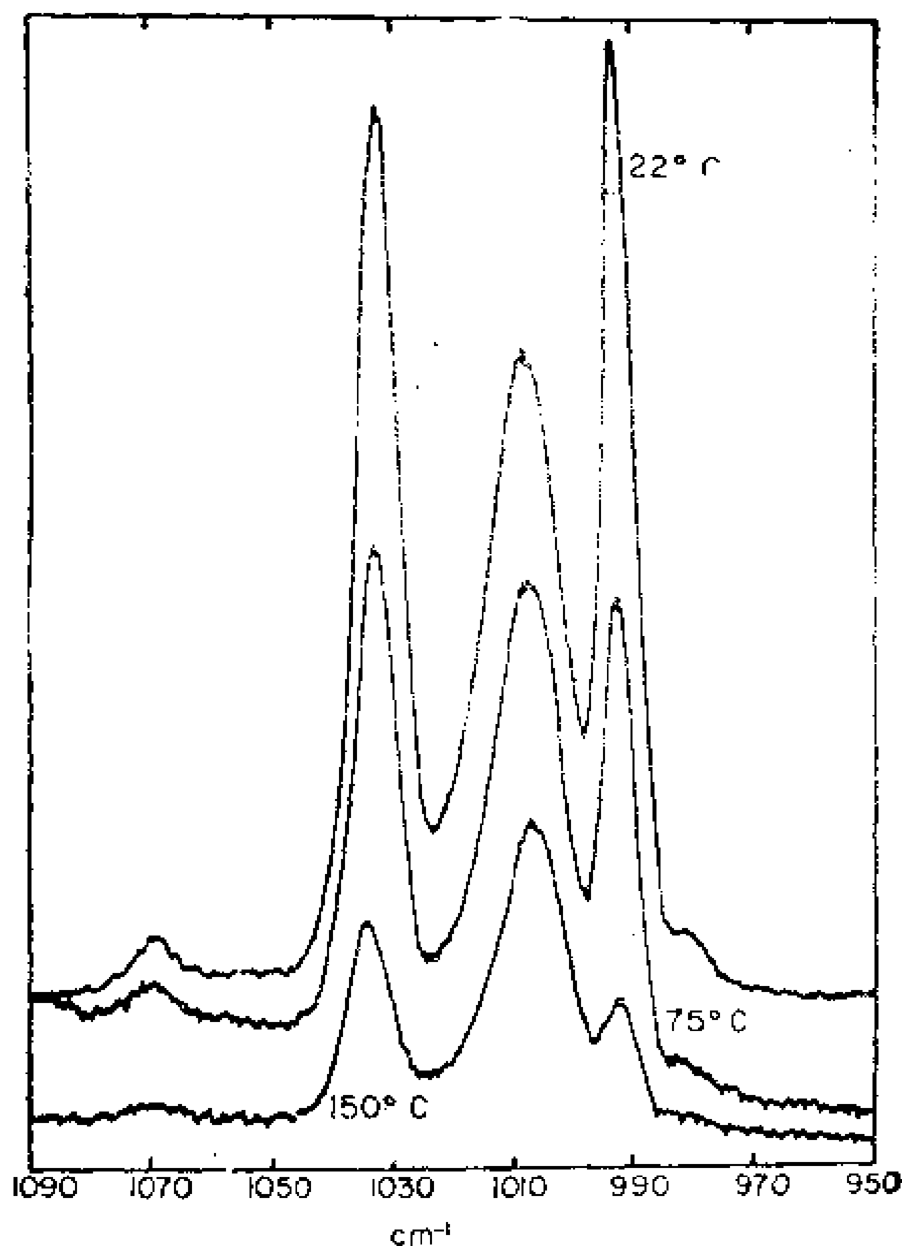


图 3-10 不同表面覆盖度下吡啶在硅胶上的吸附[47]
（图上温度单位为℃）

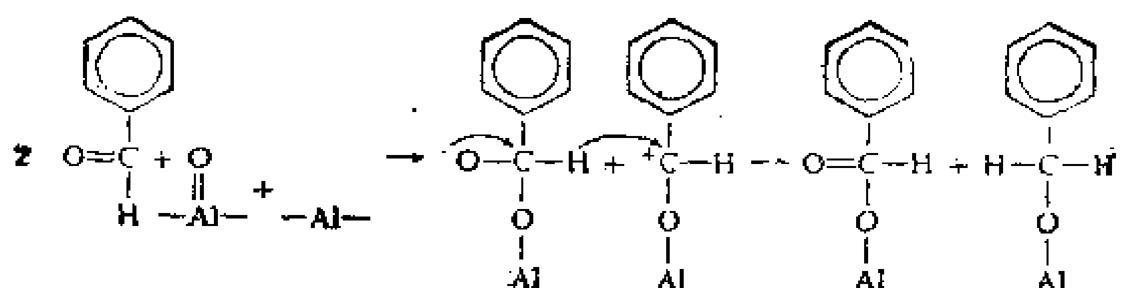
ton等[30]在最低覆盖度下研究时，发现一个1018cm^{-1}带和一个1032cm^{-1}弱带，此时物理吸附物种和氢键合物种彼此互不干扰。配位键合吡啶的频率预期在1017～1028cm^{-1}，例如$(C_5H_5N)BCl_3$在1018cm^{-1}处就有一个显著的谱带[29]。在所研究

的各种情况下，由于不存在C—H伸展振动大的高频位移（10%吡啶-HCl溶液时，此种位移超过50cm^{-1}）[30]，所以可不考虑吡啶离子的形成。

3.4.3. **吸附物种的结构**

拉曼光谱研究为数甚少的几个吸附分子，其结构与它们气、液相前身物大不相同。如前讨论，即使像吡啶、噻吩那样强吸附的情况时，对其液相原谱带也仅表现出略有位移。色谱级硅胶（但不是在Cab—O—Sil或Aerosil380上）吸附苯乙烯则大不相同，通过乙烯基作用而且归属于C═C伸展振动的1632cm^{-1}拉曼谱带消失[56]，只存在一个和芳环有关的弱微扰的弱谱带，并在1277cm^{-1}和1456cm^{-1}出现两个新谱带。Loader[56]认为这两个新谱带实际上可能是由变形的乙烯基振动引起的。为了确认，他仔细进行了若干种可能分析，但他没有试图去描述吸附苯乙烯的结构。

Hendra和Loader[57]对一种比较明确的伴随有化学反应的吸附情况作了报导，二氧化硅（SiO_2）吸附乙醛得到的表面物种没有任何与液体乙醛相同的拉曼谱带，但是吸附物种的所有拉曼谱带都能够与乙醛液体环状三聚物（三聚乙醛）的拉曼谱带相互关联。有关乙醛的吸附表面化学反应的第二个例证是Kuiper等报告的[58]，他们用红外光谱和拉曼光谱分别研究了苯甲醛在氧化铝上的吸附，拉曼光谱可提供低于1000cm^{-1}区芳香族振动的信息，并在其它振动频区提供了结构分析的补充信息。氧化铝吸附中心具有氧化性质，在它的上面吸附苯甲醛而形成了苯甲酸盐，Lewis酸性中心也吸附苯甲醛，此中心则催化苯甲醛生成苯甲（苄基）醇化合物的反应。Kuiper等[58]提出以下机理解释这些现象，吸附的苯甲醛直接从苯甲酸盐前身物接受一个氢化离子，与碱催化的Cannizzaro反应类似：



有几个催化反应的吸附反应物与产物都可用拉曼光谱检测。近来Hendra等[59]对其中的一个反应作了研究，室温下活化的氧化铝上已吸附的1-己烯可以定量脱附而不反应；1200K活化的氧化铝上已吸附的1-己烯却展现出与顺-及反-2-己烯相同的谱带，并且形成一种室温下除不掉的残炭。根据$1650cm^{-1}$和$1700cm^{-1}$呈现的C=C吸附带可以辨认己烯，令人惊异的是吸附在Al_2O_3上的1-己烯和顺-与反-2-己烯（没有提到3-己烯）的频率，相对于它们液体的拉曼谱带仅只位移了1或2个波数，这意味着所观察到的可能仅仅是物理吸附的反应物与产物。对比之下，Chang等[60]研究ZnO上π键合的丁烯的红外谱带，较其气相物向低频方向位移了$35cm^{-1}$。室温下抽不尽的残留物（约单层量的10%）在$1450cm^{-1}$和$1575cm^{-1}$处出现拉曼谱带。Turner等[59]引证了以下事实：对类似上述体系进行红外光谱研究的工作中，在$1570cm^{-1}$和$1440cm^{-1}$处所观察到的谱带被认为是强键合的羧基化合物的贡献[61]。Turner提到了一种可供选择的解释，认为$1450cm^{-1}$归属于CH变形振动，$1575cm^{-1}$是π-丙烯基的碳骨架振动。ZnO吸附的最强键合的丁烯物种是反-π-丙烯基，此谱带出现于$1572cm^{-1}$[60]。Turner等[59]由他们的拉曼光谱研究得出结论认为，在任何情况下顺

式异构体都是低覆盖度下Al_2O_3上的主导已烯物种，这和Chang[60]及Peri[62]对丁烯在其它氧化物体系上异构化的红外光谱研究结果是一致的。

3.5. 其它应用

任何能把化学吸附的（或第一层物理吸附的）分子与开始构成多层吸附的分子区别开来的技术，原则上讲都可以用于测定化学吸附中心的密度（或表面积）。Cooney和Tam[63]应用以下事实测定了SiO_2上吸附中心的密度，即就吡啶的对称环位移来说，通过氢与SiO_2键合（$1008cm^{-1}$）和仅在SiO_2上物理吸附（$992cm^{-1}$）的吡啶具有很不相同的拉曼频率，测得的$1008cm^{-1}$谱带强度对吸附量作图，结果是经典的Langmuir吸附等温线，见图3-11。测量$992cm^{-1}$谱带强度与吸附量作图又得到另一条物理吸附等温线，外推此等温线测得单层容量是0.037 gPy/gSiO_2；以吡啶的吸附量对相对压力作图，可以转化为一线性BET图，由此测量得到的单层容量为0.035 gPy/gSiO_2，所得结果与拉曼光谱导出的值十分吻合。若取吡啶的分子横截面为0.285 nm^2，则上述结果等

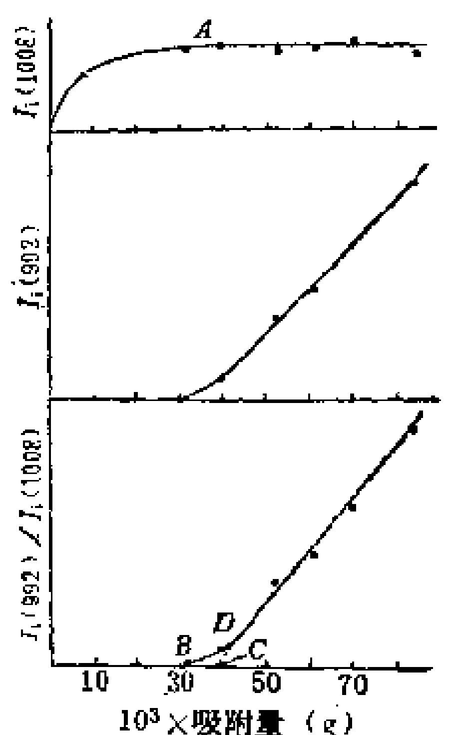


图3-11　SiO_2吸附吡啶的拉曼强度与吸附量的关系[63]

效于$80m^2/g$的表面积，因为样品的N_2吸附BET表面积是$325m^2/g$，所以很明显，吡啶BET分析也是测量氢键合吡啶的中心密度，而不是物理吸附的表面积。

溶液吸附，特别是电极-溶液界面上的吸附研究，代表了拉曼光谱学在其它方面应用的潜在能力[64-70]。通过研究吡啶在银电极上的吸附，Fleishman等[64]首先证明在低表面积电极上可以获得有用的拉曼光谱。晚近，Cooney[70]发表了铂电极上吸附碘的拉曼光谱。虽然在碘研究中[70]通常的共振增强明显地减弱，但是电极表面得到的各种拉曼谱的实际情况使人联想到存在着某类超出通常拉曼散射的增强。由于分子的电子受激常常造成吸附分子对激发源辐射特别吸收时，对某些振动模式能够在拉曼散射横截面上达到10^5～10^6的共振增强，此外在有相同官能团分子的存在下有可能检测小浓度的共振散射体，例如Jeanmaire等[65]就轻易地在3×10^{-3}M溶液（此溶液的19M溶剂也含有C≡N基（乙腈））中观察到了合成的电（生）四氰乙烯阴离子的C≡N对称伸展振动。虽然Van Duyne及其同事们[64-68]的研究清楚地表明了共振拉曼光谱电化学优势，然而他们的谱图并非专门是吸附分子的谱图。他们选择电极表面上产生的很稳定阴离子进行研究，得到的谱图充其量只代表紧靠电极表面扩散层的物种。因为这一工作指出了有可能应用共振吸附的灵敏度，并且表明在1.0～10s时间标度跟踪动力学瞬变过程的可能性，所以对于有志于表面研究的人们具有十分重要的意义。最近Eujihira和Osa[69]使用内反射方法照射吸附在电极一溶液界面上的共振吸附染料分子、并记录其拉曼散射与外加电势的变化关系，结果表明，内反射照射可使主体溶液的贡献降到最少，但并未完全消除这个问题。

3.6. 小　　结

对于催化研究，拉曼光谱远不及红外光谱发展的顺利。因为本身的灵敏度不高，拉曼光谱不可能取代红外光谱，但将日益用于补充红外光谱的不足，并能用来研究不适于用红外光谱进行研究的催化问题。红外光谱上被遮蔽的低频吸收，和全为选择定律排除的振动或红外谱本身低强度的振动，构成红外与拉曼竞争应用的两个区域。共振拉曼光谱学应用于表面研究的进一步发展和消除随处可以碰到的荧光问题新技术的进一步开发，必将对拉曼光谱研究催化剂开拓新的应用范围。

文　　献

[1] Smekal. A., *Naturwissenschaften* **11**, 873 (1923).
[2] Kramers. H. A., and Heisenberg. W., *Z. Phys.* **31**, 681 (1925).
[3] Raman, C. V., *Indian J. Phys.* **2**, 387 (1928); Raman. C. V., and Krishnan, K. S., *Nature (London)* **121**, 501 (1928).
[4] Freeman. S. K., "Applications of Laser Raman Spectroscopy." Wiley (Interscience), New York. 1974.
[5] Karagounis, G., and Issa, R., *Nature (London)* **195**, 1196 (1962).
[6] Pershina. E. V. and Raskin. S. S., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **150**, 1022, (1963).
[7] Tobias. R. S., *J. Chem. Educ.* **44**, 1 (1967).
[8] Knox, S. A. R., Koepke, J. W., Andrews. M. A., and Kaesz, H. D., *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3942 (1975).
[9] Primet. M., Basset. J. M., Mathieu. M. V., and Prettre, M., *J. Catal.* **29**, 213 (1973).
[10] Kuigers. F. J., Dessing. R. P., and Sachtler. W. M. H., *J. Catal.* **33**, 316 (1974).
[11] Hendra, P. J., *Spex Speaker* **19**, 1 (1974).
[12] Cooney, R. P., Curthoys, G., and Tam. N. T., *Adv. Catal.* **24**, 293 (1975).
[13] Egerton. T. A., and Hardin. A. H., *Catal. Rev. Sci. Eng.* **11**, 71 (1975).
[14] Buechler, E., and Turkevich, J., *J. Phys. Chem.* **76**, 2325 (1972).
[15] Greenler. R. G., and Slager. T. L., *Spectrochim. Acta. A* **29**, 193 (1973).
[16] Brown. F. R., and Makovsky. L. E., *Appl. Spectrosc.* **31**, 44 (1977).
[17] Steele. D., "Theory of Vibrational Spectroscopy," p. 169. Sanders, Philadelphia, Pennsylvania, 1971.
[18] Jeziorowski. H., and Knözinger. H., *Chem. Phys. Lett.* **43**, 37 (1976).
[19] Ikeshoji. T., Ono. Y., and Mizuno. T., *Appl. Opt.* **12**, 2236 (1973).
[20] Behringer. J., *in* "Raman Spectroscopy Theory and Practice" (H. A. Szymanski, ed.), Ch. 6. Plenum, New York. 1967.

[21] Takenaka, T., and Nakanaga, T., *J. Phys. Chem.* **80**, 475 (1976); Nakanaga, T., and Takenaka, T., *J. Phys. Chem.* **81**, 645 (1977).
[22] Slater, J. C., and Frank, N. H., "Introduction to Theoretical Physics," p. 293. McGraw-Hill, New York, 1933.
[23] Chantry, G. W., *in* "The Raman Effect" (A. Anderson, ed.), Vol. 1, Ch. 2. Dekker, New York, 1971.
[24] Beattie, I. R., *Chem. Soc. Rev.* **4**, 107 (1975).
[25] Colthup, N. B., Daly, L. H., and Wiberley, S. E., "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy," p. 62. Academic Press, New York, 1975.
[26] Wilson, E. B., Jr., Decius, J. C., and Cross, P. C., "Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra," pp. 43–49. McGraw-Hill, New York, 1955.
[27] Oganowski, W., Hanuza, J., Jeżowska-Trzebiatowska, B., and Wrzyszcz, J., *J. Catal.* **39**, 161 (1975).
[28] Kagel, R. O., *J. Phys. Chem.* **74**, 4518 (1970).
[29] Hendra, P. J., Horder, J. R., and Loader, E. J., *J. Chem. Soc. A* p. 1766 (1971).
[30] Egerton, T. A., Hardin, A. H., Kozirouski, Y., and Sheppard, N., *J. Catal.* **32**, 343 (1974).
[31] Schrader, G. L., Jr., and Hill, C. G., Jr., *Annu. Meet., 69th, AIChE, Chicago, 1976* (preprint).
[32] Barrow, G. M., "Molecular Spectroscopy," p. 80. McGraw-Hill, New York, 1962.
[33] Hendra, P. J., and Stratton, P. M., *Chem. Rev.* **69**, 325 (1969).
[34] Yoshino, T., and Bernstein, H. J., *Spectrochim. Acta* **14**, 127 (1959).
[35] Hathaway, C. E., *in* "The Raman Effect" (A. Anderson, ed.), Vol. 1, Ch. 4. Dekker, New York, 1971.
[36] Tam, N. T., Cooney, R. P., and Curthoys, G., *J. Colloid Interface Sci.* **51**, 340 (1975).
[37] Hawes, R. C., George, K. P., Nelson, D. C., and Beckwith, R., *Anal. Chem.* **38**, 1842 (1966).
[38] Rank, D. H., and Wiegand, R. V., *J. Opt. Soc. Am.* **36**, 325 (1946).
[39] Hendra, P. J., and Loader, E. J., *Trans. Faraday Soc.* **67**, 828 (1971).
[40] Christensen, R. L., and Potter, R. J., *Appl. Opt.* **2**, 1049 (1963).
[40a] Tam, N. T., Curthoys, G. C., and Cooney, R. P., *Appl. Spectrosc.* **27**, 484 (1973).
[41] Zimmerer, N., and Kiefer, W., *Appl. Spectrosc.* **28** 279 (1974).
[42] Kiefer, W., and Bernstein, H. J., *Appl. Spectrosc.* **25**, 609 (1971).
[43] Hendra, P. J., Turner, I. D., Loader, E. J., and Stacey, M., *J. Phys. Chem.* **78**, 300 (1974).
[44] Ravi, A., and Hardin, A. H., *Chem. Scr.* **2**, 101 (1972).
[45] Peri, J. B., and Hannan, R. B., *J. Phys. Chem.* **64**, 1526 (1960).
[46] Kagel, R. O., Koster, R. A., and Allen, W. T., *Appl. Spectrosc.* **30**, 350 (1976).
[47] Schrader, G. L., Jr., and Hill, C. G., Jr., *Rev. Sci. Instrum.* **46**, 1335 (1975).
[48] Adams, D. M., Gardner, I. R., and Parkyns, N. D., *J. Catal.* **45**, 145 (1976).
[48a] Jeziorowski, H., and Knözinger, H., *Chem. Phys. Lett.* **51**, 519 (1977).
[49] Angell, C. L., *J. Phys. Chem.* **77**, 222 (1973).
[50] Careri, G., Mazzacurati, V., Sampoli, M., and Signorelli, G., *J. Catal.* **26**, 494 (1972).
[51] Van Duyne, R. P., Jeanmaire, D. L., and Shriver, D. F., *Anal. Chem.* **46**, 213 (1974).
[52] Harris, J. M., Chrisman, R. W., Lythe, F. E., and Tobias, R. S., *Anal. Chem.* **48**, 1937 (1976).

[53] Flanigan, E. M., Khatami, H., and Szymanski, H. A., *in* "Molecular Sieve Zeolites—I." (E. M. Flanigen and L. B. Sand, eds.), p. 201. American Chemical Society, Washington, D.C., 1976.

[53a] Brown, F. R., Makousky, L. E., and Rhee, K. H., *J. C*[illegible] **50**, 162 (1977).

[54] Little, L. H., "Infrared Spectra of Adsorbed Species." Academic Press, New York, 1966.

[55] Elkington, P. A., and Curthoys, G., *J. Phys. Chem.* 72, 3475 (1968).

[56] Loader, E. J., *J. Catal.* **22**, 41 (1971).

[57] Hendra, P. J., and Loader, E. J., *Nature* (*London*) 217, 637 (1968).

[58] Kuiper, A. E. T., Medema, J., and Van Bokhoven, J. J. G. M., *J. Catal.* **29**, 40 (1973).

[59] Turner, I. D. M., Paul, S. O., Reid, E., and Hendra, P. J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **72**, 2829 (1976).

[60] Chang, C. C., Conner, W. C., and Kokes, R. J., *J. Phys. Chem.* **77**, 1957 (1973).

[61] Corado, A., Kiss, A., Knözinger, H., and Muller, H. D., *J. Catal.* **37**, 68 (1975).

[62] Peri, J. B., *Proc. Int. Congr. Catal., 2nd, Paris* p. 1333 (1961).

[63] Cooney, R. P., and Tam, N. T., *Aust. J. Chem.* **29**, 507 (1976).

[64] Fleischman, M., Hendra, P. J., and McQuillan, A. J., *Chem. Phys. Lett.* **26**, 163 (1974).

[65] Jeanmaire, D. L., Suchanski, M. R., and Van Duyne, R. P., *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1699 (1975).

[66] Jeanmaire, D. L., and Van Duyne, R. P., *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4029 (1976).

[67] Jeanmaire, D. L., and Van Duyne, R. P., *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4034 (1976).

[68] Suchanski, M. R., and Van Duyne, R. P., *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 250 (1976).

[69] Fujihira, M., and Osa, T., *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7850 (1976).

[70] Cooney, R. P., Reid, E. S., Hendra, P. J., and Fleischmann, M., *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2002 (1977).

第四章　漫反射光谱和光声光谱

4.1. 引　　言

红外、可见、近紫外光谱的系统解释和更小范围的分类，在了解化学过程与现象方面起着重要的作用。就同类方法来说，催化研究从中获益日增的则是0.05～7eV能（量）区的光谱。均相体系的光谱学，从有关光量子损失的观点到吸收介质的基本光学性质，无论是理论抑或实验仪器都是常规的；但包括多相催化在内的非均相体系的光谱学则是非常规的。相对来说，多相催化研究忽视可见光谱学（包括几乎采用本文讨论的各种光谱技术研究均相化学体系和非均相化学体系），其原因在于光量子散射，尤其是高能光量子散射。结果就造成了数据取得与解释的复杂化。本章的目的在于说明强散射样品可以获得高质量可见-紫外-近红外光谱，对此能够进行定量解释，并与样品的宏观、微观性质相关联。

已有若干本有关漫反射光谱的专著和述评，几乎涉及到它的各个方面，可用作常备参考书，必要时须参阅原始文献，但只有Kortüm所著"Reflection Spectroscopy, Principles, Methods and Applications(反射光谱原理、方法及应用)"一书差不多是可以满足本文或任何其它述评要求的唯一文献[1]，因此适于作为第一参考文献。另有三本书[2~4]专门述及反射光谱，综合性不及Kortüm的专著，但有增补价值。此外，还可找到一些评论性文章，内容涉及指导解释散射介质光谱的理论

依据[5-8]和漫反射光谱应用于无机化学[9]、材料科学[10]、分析化学[11]、色谱学[12]、分散的固体表面[13]等。

虽然本章将论述选用漫反射光谱作为获得强散射介质光谱的方法，但对晚近和目前已有了商品仪器的光声光谱技术[14-15]作一些讨论似乎也是合宜的。这是因为与漫反射光谱相比、它既有优点也有缺点。同时还将讨论一些散射透射谱，后者是一种可以获取弱散射介质光谱的简单方法。已经有作者就这个题目作过颇为详细的评论[16-18]，但是因为记录的谱图几乎没有什么特点而未作解释。尽管对漫反射光谱的解释还是通俗性的，但本文将给出配位场提要和有关低对称位置$3d^n$离子电子光谱的主要结论，同时也将顾及红外光谱解释的重要进展；尤其是对吸附水的阐释[19]。

4.2. 理　　论

4.2.1 漫反射光谱

一平面电磁波入射到均匀吸附体上，并通过该介质传播，按照麦克斯韦（Maxwell）方程可用下式表达：

$$E_x = E_{x0}\exp[i\omega(t - \hat{n}z/c)] \tag{4-1}$$

式中　E_x——电磁波在 z 方向上传播的电矢量；

E_{x0}——未衰减波的电矢量；

ω——角频率；

t——时间；

c——光速；

$\hat{n}$——复合折射率，由下式给出：

$$\hat{n} = n - ik \tag{4-2}$$

n 在这里是常折射率，k 是吸收常数。波方程（4-1）的强度式为：

$$I=|E_x|^2=I_0\exp(-4\pi kz/\lambda) \qquad (4\text{-}3)$$

如令吸收系数$\alpha=4\pi k/\lambda$ （4-4）

则式（4-3）可与Bouguer定律关联，

$$I=I_0\exp(-\alpha d) \qquad (4\text{-}5)$$

其因次是长度的倒数，并规定 $d=z$ 。当将吸收物种的浓度引入方程（4-1）时，即可导出通用表达式：

$$-\ln(I/I_0)=A=\varepsilon cl \qquad (4\text{-}6)$$

式中 A是吸收率，c是吸收体浓度（mol/L），l是程长（cm），ε是摩尔消光系数（正比于α但不等于α）。

红外活性吸收体和电子活性吸收体的非散射稀溶液所产生的光谱由式（4-6）描述。采用此式的效用是它不仅是将测量吸收率与自变量c、l连系起来的一个唯象定律，而且可使ε（或α）与跃迁矩、偶极强度、振子强度等量子力学性质相联[21]。

电磁辐射入射到能够散射与吸收光量子的体系时，一方面因为不再能测定程长l，另一方面又因为光学响应不再决定于k、而由$\hat{n}=n-ik$确定，所以方程（4-6）不再适用。对于一个给定的吸收体，其表观吸收带（即由散射和吸收共同引起的谱带）的形状与位置不可能确定，多数情况下，几乎全部入射辐射都散射到了探测器的接受角外，因此基本上得不到任何类型的频谱。下面将就如何从实验上解决由强散射介质中获得光谱的问题进行讨论。

在简要讨论反射与散射之后，我们来证明Kubelka和Munk依据广泛应用的唯象理论而提出的散射介质对光的表观吸收表达式，此式可以实验检验，参数K和S分别代表吸收和散射，在某些实验允许条件下，K和S与Bouguer指数定律定义的真吸收系数α和真散射系数s成正比。

电磁辐射由一光滑、平坦、无吸收介质反射后，其镜面反射由Fresnel方程描述，情况如图4-1所示。反射强度决定于入射线的偏振，若以$R_{//}$和$R_{\perp}$分别表示偏振光平行于和垂直于入射面时的反射强度，则$R_{//}$和$R_{\perp}$可分别由以下二式给出：

$$R_{//}=\left[\frac{\cos\theta_1-[(n_2/n_1)^2-\sin^2\theta_1]^{1/2}}{\cos\theta_1+[(n_2/n_1)^2-\sin^2\theta_1]^{1/2}}\right]^2 \tag{4-7}$$

$$R_{\perp}=\left[\frac{(n_2/n_1)^2\cos\theta_1-[(n_2/n_1)^2-\sin^2\theta_1]^{1/2}}{(n_2/n_1)^2\cos\theta_1+[(n_2/n_1)^2-\sin^2\theta]^{1/2}}\right]^2 \tag{4-8}$$

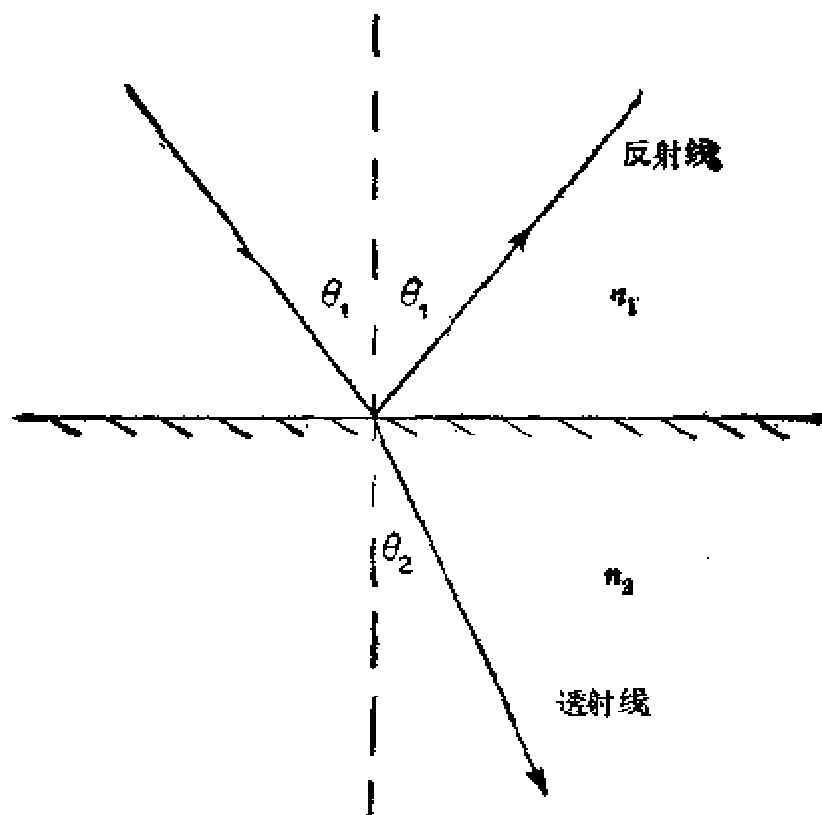


图 4-1 电磁辐射的镜面反射

无吸收介质(2)的镜面反射率由复合折射率的实部n_2和入射角θ决定，略微吸光的介质，其复合折射率的虚部k_2也影响镜面反射

因此对于偏振光，总反射率R_T为：

$$R_T=\frac{1}{2}(R_{//}+R_{\perp}) \quad (4\text{-}9)$$

在垂直入射的特殊情况下（$\theta_i=0$），

$$R_T=(n_2-n_1)^2/(n_2+n_1)^2 \quad (4\text{-}10)$$

当非偏振光垂直入射吸收介质时（$k_2\neq0$），总反射率可由下式表示：

$$R_T=[(n_2-n_1)^2+k_2^2]/[(n_2+n_1)^2+k^2] \quad (4\text{-}11)$$

对于强吸收介质（k_2很大），R_T接近于1。研究吸收介质漫反射时，这是必须要考虑的重要结果。因为漫反射和纯吸收相反，其镜面反射不可避免地总要起作用，从而造成了特别高的总反射（镜面反射＋漫反射）。

在非吸收介质（$k=0$）的最简单场合下，漫反射现象仅仅涉及光量子的散射，因此我们在讨论漫反射之前，先要考虑光的散射。后者可以分为三种情况：一次散射、多重散射和相关散射。当散射中心彼此间的距离远到每个中心仅被在此之前未散射过的光量子照射时，出现第一种情况；更为重要的是，从理论上易于处理的观点出发，一般由邻近粒子散射的各光量子之间不存在相位关系。多重散射时，粒子（即散射中心）间依然相距很远，可以当作彼此独立的散射中心处理；但此时每个散射中心受到已被其它粒子散射过的各光量子照射。如果除了多重散射之外，被相邻粒子散射的光量之间还有相位相干，则出现相关散射。例如从阳光的行为可以看到所有这三种散射情况，大气对阳光一次散射，浓厚的云层使阳光多重散射，雪会引起阳光相关散射。

可以给出一些经验法则以区分这三种散射。通过把样品中

的散射中心浓度增加一倍，可确证不存在多重散射；如果散射强度也随之倍增，主要是一次散射；假如散射体之间的距离小于2～3个粒子的粒径，则可认为有相关散射[22]。

把散射体系分为上述三类，决定着描述散射光强度的理论方法。一次散射没有任何相位相干，散射的总强度不过是单粒子散射强度之和，经计算，后者可用于表述整个体系的响应（灵敏度）。Van de Hulst的专著“Light Scattering by Small Particles（小颗粒光散射）”[23]详细讨论了这个问题。因为散射强度具有加和性，所以只要假设散射是独立的，多重散射的存在就不会带来新的根本性的困难；但是数学上详细计算这种体系的内外强度却十分复杂[24]。当粒子变为密堆积时，相位相干也随之明显，因此必须加和振幅而不是强度。在此情况下，不存在以单个粒子性质作为出发点的理论，散射变为辐射转换，辐射转换理论则通过唯象方法或连续方法[25]解辐射转换方程。

$$-dI/k\rho ds = I-(j/\kappa) \qquad (4-12)$$

式中κ是衰减系数，它表示散射和吸收引起的总辐射损失，ρ是介质密度，I是入射辐射强度，ds是辐射在介质中的程长，j是散射系数，由散射方程$j(\theta,\phi)$定义：

$$j(\theta,\phi)=\frac{\kappa}{4\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} p(\theta,\phi;\ \theta',\phi')I(\theta',\phi')\sin\theta' d\theta' d\phi' \qquad (4-13)$$

式（4-13）中的$p(\theta,\phi;\theta',\phi')$是相位函数，当一束辐射从（$\theta$、$\phi$）方向入射到一介质体积元上，则相位函数是立体角$d\omega'=\sin\theta' d\theta' d\phi'$内散射的辐射强度的量度。

因为差不多总以密堆积的粉体形式研究多相催化剂，所以，显然应当求解方程（4-12），幸而由于少许合理的理论简

化和一些易于做到的实验条件，使得这一工作比方程（4-12）和（4-13）要容易一些。

早期的Kubelka-Munk理论[26]〔其形式先由Schuster提出[27]，称作Schuster-Kubelka-Munk（SKM）理论更为恰当〕，把被一种均匀而各向同性的光散射层（x方向有一定厚度，yz面上无限伸长）所完全漫射的单色辐射的吸收及散射与参数K、S作了关联，后两个参数与组分粒子的吸收性质、散射性质之间没有任何简单关系。所谓漫照射，应当理解为是具有各向同性强度的照射；漫反射则是表面反射，是满足Lanbere余弦定理的辐射，亦即通过单位面积和单位立体角的辐射通量与观察角的余弦成正比[1]。"均匀"应理解为样品各部分的吸收与散射性质不变。遇到连续性问题，我们就回到这一论点。

K/S的SKM方程推导尽管比较简单，但颇有价值，其理论局限性和实验要求清楚。它的基本要点虽然广泛地重复发表，在此我们仍然想按Kubelka-Munk的原始文献[26]重述一遍。

我们所研究的情况是将单色漫射辐射入射到厚度为X的无限延伸的平面层一侧，光在dx范围内的不均匀性（散射样品中必然如此）很小，从这个意义上说，可以认为该层是均匀的。此外，还假设该层显示纯漫反射，并为一反射率为R_g的层返回。图4-2表示SKM推导的几何状况。

该层内的辐射通量近似于两个辐射通量，负x方向上的I和正x方向的J。假设无限延伸样品的其它各方向上的通量都由散射而不是由吸收返回到$\pm x$方向，即假设相对于样品的延伸面来说，边缘上的光损失可以忽略不计。在此情况下，通过dx微分层的I的变化为：

$$dI = -(K+S)Id + SJdx \quad (4\text{-}14)$$

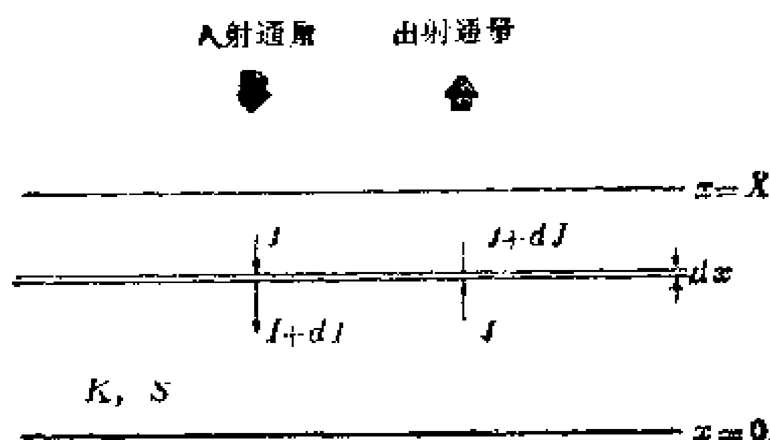


图 4-2 SKM二通量近似法

各种可能的辐射转移模型之中以SKM图式最为简单，它将辐射列入信号相反的两个通道。这种方法形式上相当于气体动力学中把速度分解为三个相互垂直的方向。假设入射通量（$-x$方向）是漫射的，辐射的吸收和散射分别用参数K和S描述

常数K和S分别是由入射辐射通量的吸收和散射引起的损失。在此需要指出，Kubelka-Munk理论所述的散射被定义为仅指沿$\pm x$方向移动的辐射。式（4-14）中的第一项表示吸收和散射引起的通量损失，第二项是J的背散射引起的通量增加。上播通量J在传过dx层时的变化是：

$$-dJ = +SIdx-(K+S)Jdx \tag{4-15}$$

联立线性微分方程，

$$\frac{dI}{dx} = -(K+S)I+SJ$$

$$\frac{dJ}{dx} = -SI+(K+S)J \tag{4-16}$$

很容易用指数代入法求解，得到反射率R的表达式：

$$R = \frac{1-R_g[a-b\coth(bSX)]}{a-R_g+b\coth(bSX)} \tag{4-17}$$

式中 $a = 1 + (K/S)$

$$b = (a^2 - 1)^{1/2} = [(K/S)^2 + 2K/S]^{1/2} \quad (4\text{-}18)$$

很厚样品的背反射率为零，因为$X \to \infty$，故$\coth(bSX) \to 1$，所以：

$$R_\infty = 1 + (K/S) - [(K/S)^2 + 2K/S]^{1/2} \quad (4\text{-}19)$$

求解K/S，上式给出：

$$K/S = F(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2/(2R_\infty) \quad (4\text{-}20)$$

式（4-20）就是关联实验测定的无限厚样品的漫反射率与参数K和S的著名（Schuster）-Kubelka-Munk减免函数，在光谱应用方面，对于$S \neq f(\lambda)$的体系，此表达式的用处在于$K(\lambda)$反映了能量吸收对λ的依赖关系。下面从理论和实验两个方面探讨其真实程度。

Kubelka对上面的论述作了清楚而详尽的扩充，他的文章[28]引起读者广泛注意。该文还推导出一组有限厚度层的反射率、散射能力（SX）、透射率的简单表达式，并且考虑了一个限制不多的光传播模型，导出关系式$K = 2\alpha'$，式中α'是有关吸收引起能量损失的常数。不透明介质中的光传播由不同方向的射线组成，光在$-x$方向上（图4-2中I通量）穿过dx厚度薄层的平均程长不是dx，而是式（4-21）给出的较大距离$\overline{d\xi}$

$$\overline{d\xi} = dx \int_0^{\pi/2} \frac{\partial I}{I \partial \phi} \cdot \frac{d\phi}{\cos\phi} \quad (4\text{-}21)$$

式中$\partial I/\partial \phi$是入射（向下）通量的角分布。因为对任一角ϕ，程长是$d\xi$（见图4-3），所以出现$d\phi/\cos\phi$项。对于入射到样品的表平面和dx薄层上的全漫射光，方程（4-21）变为[28,29]：

$$d\xi_t = 2dx \quad (4\text{-}22)$$

依相似的理由，散射光的平均程长（$+x$ 方向，J 通量）为：

$$d\xi = 2dx \tag{4-23}$$

则方程（4-14）和（4-15）变为：

$$dI = -2(\alpha' + \sigma)Idx + 2\sigma Jdx \tag{4-24}$$

和

$$-dJ = +2\sigma Idx - 2(\alpha' + \sigma)Jdx \tag{4-25}$$

式中$2\alpha' = K$，$2\sigma = S$，，α'和σ分别使由吸收和散射引起的强度损失与通过指数定律算出的程长相关联，在此意义上说，α'和σ分别是“真”吸收系数和“真”散射系数。

$$\sigma = \left(\frac{\partial J}{\partial \varepsilon_J}\right)_{J\to 0} \tag{4-26}$$

$$\alpha' = \left(\frac{\partial I}{\partial \varepsilon_I}\right)_{J=0} - \sigma \tag{4-27}$$

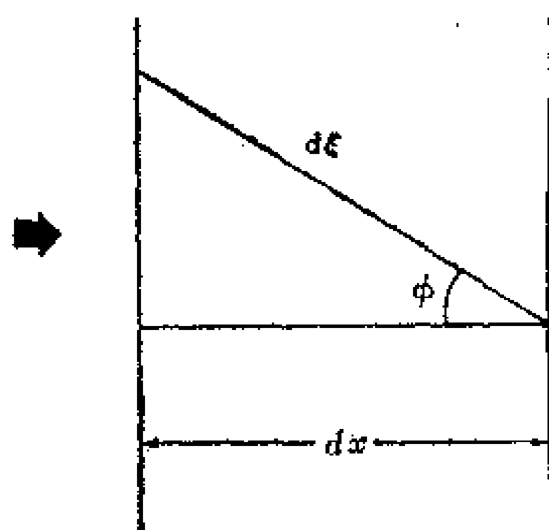


图 4-3　各向同性散射辐射的有效程长[1]
对于各向同性散射，可将传播辐射在dx元内的程长平均值$d\xi$表示为$2dx$，本图表示辐射在dx层上的角分布$\partial I/\partial\phi$。

然而，这些仍然是唯象的推导，没有涉及任何实际的散射和吸收机理。

曾对辐射转移方程（4-12）做过各种努力，以便得到比SKM法更为严格的解，SKM法仅是一种分解辐射通量为方向相反的两通量的最简单近似计算法。本文不打算详细讨论其它连续理论；但是因为我们的目的在于说明简单的SKM表达式可以得到强散射样品的真吸收谱，所以，指出由Kortüm[1]和近期Klier[30]所讨论的对辐射转移方程所作严格求解的努力是有

益的，此外，多道通量近似法[31-33]也证明SKM 近似法是一个值得注意的好方法。特别是Klier的解，只假定散射是各向同性的和照射的介质内没有非散射光传播，通过有效吸收系数α_e和有效扩散系数σ，对SKM法的参数K和S给出了定量校正值。

$$\alpha_e = \eta K, \qquad \sigma = \chi S \qquad (4\text{-}28)$$

将η和χ值对一定范围的K/S值作图并列表，可以发现在小吸收限内，

$$\alpha_e = \frac{1}{2}K, \qquad \sigma = \frac{4}{3}S \qquad (4\text{-}29)$$

α_e的表达式恰是Kubelka[28]推导的α'，但Klier 采用的Chandrasekhar理论初始假设、吸收系数、散射系数的定义则不相同。

上面讨论的各种理论研究都是唯象性的或连续性的；为了完整起见，还应提及光在散射介质中传播的不连续性方法，或统计方法。不连续性方法的理论目的是把实验现象，例如粉末的漫反射，与组成该种粉末的颗粒性质关联起来。这种理论只得到有限的成功，对于重要种类的密堆积粉末，仍可预言在未来一段时间内不会成功；间隔小于 2 倍直径的分离颗粒体系，相关散射占优势，任何统计理论都变成为多体问题。最近，Hecht[6]就漫反射的统计（和连续）解释作了综述。

4.2.2. 光声光谱学

诚然，本文的主要目的是讨论漫反射光谱在多相催化中的应用，但对最近发展起来的、目前已实现了技术商品仪器化的所谓光声光谱学（Photoacoustic Spectroscopy, PAS）作一定的讨论也是恰当的，这是因为这种技术非常适于研究不透明

介质，包括固体、液体、胶体以及长久使用的气体[34,35]。

PAS在固体样品中的应用已有述评[36,37]，还有人对PAS理论作过讨论[38]，本文仅介绍光声效应的物理起源和理论概要。PAS和DRS技术的比较见4.3.节。

将一固体样品装于一充满空气或不为该样品吸附的任何气体的小池内，当一束周期斩波的单色光入射到该固体样品上时，斩波照射光便产生周期性的声波，使用传声器检测此声能，并经一对斩波频率固定的相敏放大器放大。测量的声强度与单色辐射频率有关，采用合适的归一化方法消除光源和单色器等的频谱依赖关系后，相对声强度与波长的关系曲线類象固体的光学吸收谱。声音由与样品接触的充填有气体薄界层的周期性加热产生。这种加热又和周期性波长有关，是吸收光量子和随后的非辐射耗散引起的结果，因此显然可以通过扫描激发波长产生光学吸收光谱。

可以应用的最完整固体PAS理论研究之中，Rosencwaig和Gersho[48]简化了吸收系数（β）与下面要讨论的若干极限情况下声强度的关联表达式，定义的常数适于图4-4所示体系：

k_i—热导率；

ρ_i—密度；

c_i—比热；

α_i—$k_i/(\rho_i c_i)$＝热扩散率；

a_i—$(\omega/2\alpha)^{1/2}$＝热扩散系数；

μ_i—$1/a_i$＝热扩散路程；

ω—斩波频率（弧度·秒$^{-1}$）。

令下脚“i”分别为图4-4中的光填气体g，固体样品s和衬底b，为方便起见，还规定变量$\mu_\beta=1/\beta$。对于光学透明的固体可有三种极限情况，讨论如下：

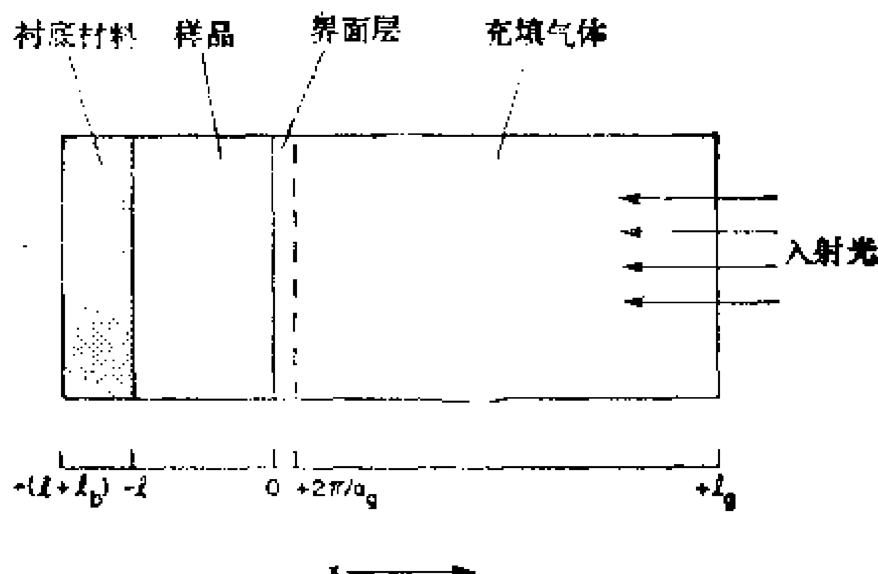


图 4-4 光声光谱样品池构造图[38]

斩波的光入射到密闭池中的样品上，样品因吸收辐射而被周期性加热，后者又周期性地加热界面层 $2\pi/a_g$的充填气（$1/a_g$是气体的热扩散程），此充填气的压力周期性变化即被一传声器检测。因为辐射在样品的最大吸收处优先吸收，所以光声讯号输出取决于入射辐射的波长，并因此而得到光声谱

（1）如果固体是热薄体，$\mu_s \gg 1$，$\mu_s > \mu_\beta$，则声信号与βl成比例，

$$Q \simeq \frac{(1-i)\beta l}{2a_g}\left(\frac{\mu_b}{k_b}\right)Y \qquad (4\text{-}30)$$

式中Y是充填气体和池子的常数，$i=\sqrt{-1}$；

（2）固体是热薄体，且$\mu_s > 1$，$\mu_s < \mu_\beta$，依然有下式，

$$Q \simeq \frac{(1-i)\beta l}{2a_g}\left(\frac{\mu_b}{k_b}\right)Y \qquad (4\text{-}31)$$

声信号同样与βl成正比；

（3）如果固体是热厚体，$\mu_s < 1$，$\mu_s \ll \mu_\beta$，则

$$Q \simeq -i\frac{\beta\mu_s}{2a_g}\left(\frac{\mu_s}{k_s}\right)Y \qquad (4\text{-}32)$$

所以信号与$\beta\mu_s$而不是与β成正比；当然对于一个给定的固体和调斩波频率来说，μ_s仍是常数。光学不透明固体，$\mu_s \ll 1$，大部分光在小于l的距离之内被吸收，可有以下几种情况：

（1）$\mu_s \gg 1$和$\mu_s \gg \mu_\beta$的热薄固体，

$$Q \simeq \frac{(1-i)}{2a_g}\left(\frac{\mu_\beta}{k_b}\right)Y \qquad (4\text{-}33)$$

声信号和β无关，这种固体在光声学上属不透明样品；

（2）$\mu_s < 1$而$\mu_s > \mu_\beta$的热厚固体，

$$Q \simeq \frac{(1-i)}{2a_g}\left(\frac{\mu_s}{k_s}\right)Y \qquad (4\text{-}34)$$

同样是光声学不透明的固体；

（3）$\mu_s \ll 1$，$\mu_s < \mu_\beta$的热厚固体，

$$Q \simeq \frac{-i\beta\mu_s}{2a_g}\left(\frac{\mu_s}{k_s}\right)Y \qquad (4\text{-}35)$$

对于光学不透明的固体（$\beta l \gg 1$）来说，声信号正比于$\beta\mu_s$是一个有意义的结果，当$\beta\mu_s < 1$即$\mu_s < \mu_\beta$，式（4-35）依然正确。

需要强调指出的是，就非散射固体样品来说，上面导出的方程式（4-30）～（4-35）以及它们所依据的理论，清楚地说明了这些样品在各种条件下其PAS声信号确实起源于光照非辐射激发所引起的对固体周期性加热，而且声信号与吸收系数β成正比；但式（4-30）～（4-35）对散射样品却不一定成立。实际上从DRS讨论应已明确，建立起不透明介质中光声效应的严格理论基础对于光谱测量至关重要，但这样的理论基础至今未产

生，不过，有关获取光声光谱的纯实验方法问题已经解决，下面将对此进行讨论。

对于PAS[39]，信号饱和效应[40]和散射光效应[41]（仅限它产生的背底噪声的有限定向内）测定非散射样品的绝对光学吸收系数，已有作者进行过讨论。

4.3. 实验注意事项

4.3.1. SKM方程的验证

讨论SKM方程的正确性之前，有必要重申其理论方面的限制和为了要获得可靠结果在实验方面应考虑的措施，其中最重要的限制和合适的实验测量则应保证符合以下各条。

（1）入射辐射必须是单色光，并且完全漫射。因为一般都是用单色辐射照射样品，所以前者不成问题；但是商品仪器上一般得不到漫射的入射单色辐射，如要使用时则将使灵敏度严重下降。要解决这一问题有两种完全等效的办法。入射束可以和表面法线成60°的方向照射样品，在此情况下，由于$1/\cos\phi$〔式(4-21)〕等于2，方程(4-22)对平行照射光仍然正确。不过还有一个甚为简单的解，这就是很容易碰到的强散射而弱吸收的样品（见下文），当出现明显的吸收之前，入射平行光为样品所漫射。

（2）样品应无限厚而宽，前者保证没有穿过样品厚度的前散射光损失，后者保证样品边缘无光损失。这两种情况一般容易做到，因为非密堆积的粉体样品就属“无限厚”样品，当厚度增到超过2～3mm时，不会引起减免函数$F(R_\infty)$的改变。

（3）在$x=X$的平面上未散射的光量子应当全部内反射回样品中。遇到使用玻璃盖或样品具有连续外膜（如油漆）时都会出现这种可能性，使得吸收强于预期的结果。前沿表面的

内反射校正值可能很大（60%），对于弱吸收体来说尤为严重。

（4）样品应当均匀。因为多数催化剂及表面科学感兴趣的样品，依照它们的本性都是高分散的，所以均匀性不成问题。但是嵌在非吸收体中的团块或具有不同吸收能力的粉体不一定会满足SKM关系。

（5）样品应当只具有弱吸收性。在限制减免函数的镜面反射失真，并在使用非漫射照射时保证散射超过吸收，从而使照射有效地变成漫射时，这一条件十分重要。“弱吸收”对应于$F(R_\infty)<1$，换言之，对应于可见吸收谱中的青色。

（6）样品必须没有荧光。减免函数仅说明漫反射辐射。下面讨论研究荧光样品的技术。

SKM减免函数的真实性已多次得到论证[1]，对此很容易用一单波长光试验，因为对于常数S，$F(R_\infty)\propto K$：

$$F(R_\infty)=K/S=(1-R_\infty)^2/(2R_\infty) \qquad (4-36)$$

因此$F(R_\infty)$与吸收物体浓度的关系图为一过零点的直线，可如图4-5所示。应当指出，图4-5特殊情况下出现的线性关系的偏离与颗粒大小有关，纯粹由于芘在NaCl上多层吸附引起。更有说服力的试验是记录吸收体的一系列$F(R_\infty)$与能量（或波长）的关系曲线，或者绘制$\log F(R_\infty)$—λ图。因为

$$\log F(R_\infty)=\log K-\log S \qquad (4-37)$$

在纵坐标上应当产生一组相同的位移曲线，如果从K与αc（浓度与吸收系数的乘积）成正比，则

$$\log F(R_\infty)=\log c+\log\alpha+\text{常数} \qquad (4-38)$$

虽然不要求样品之间S的恒定性和λ不发生依赖关系，但在实验上可以通过使用单分散相加以保证，此单分散相可吸附吸收物种或者能与吸收物种充分混合。低浓度吸收体时，散射系数仅受稀释剂控制。图4-6 a 表示淀粉上吸附黄嗪染料的一组曲

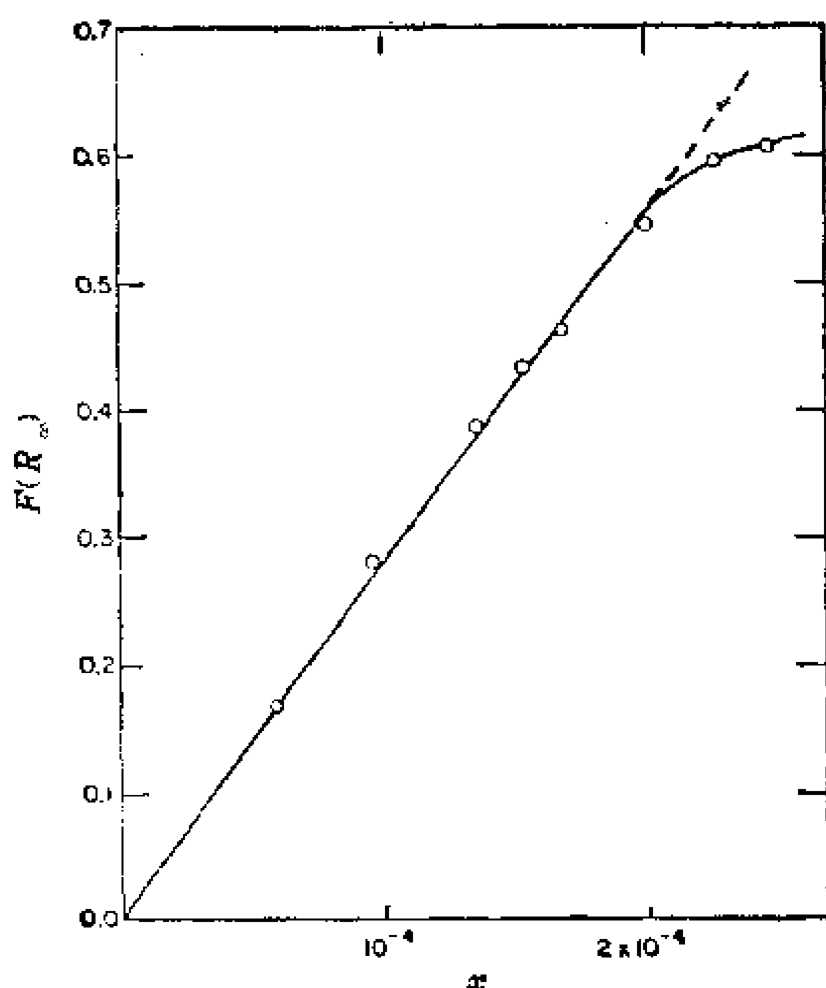


图 4-5　SKM减免函数$F(R_\infty)$与吸收相浓度的关系曲线[1]

SKM减免函数有一种重要性质，即在容易实现的实验条件下与吸收系数α成正比。本图表明细粉状NaCl吸附了芘，$F(R_\infty)$确与芘的摩尔分数(x)成正比（辐射能量29600cm^{-1})。曲线弯折处的x值与氯化钠的颗粒度有关，相应于单层点

线，图4-6 b 则表明不同波长条件下$F(R_\infty)$与浓度的线性关系，在实验波长下其曲线的斜率与吸收系数呈正比关系。

对于许多体系，直接对吸收体系透射光谱的对数与log$F(R_\infty)$进行比较，可以采用方程（4-37）对SKM减免函数的可

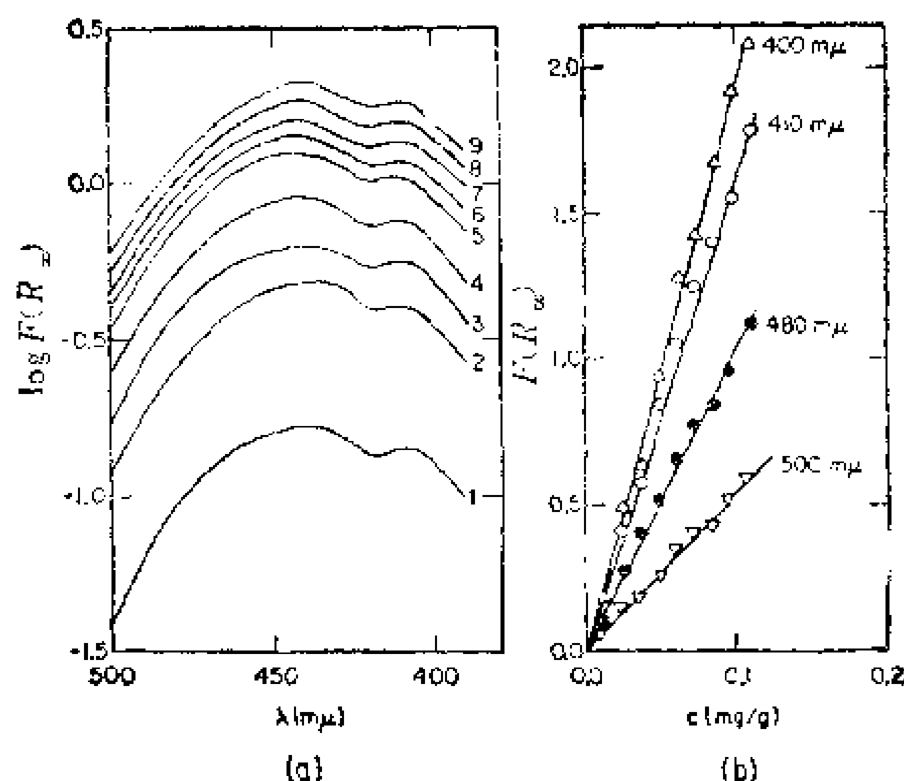


图 4-6 (a)吸收体减免函数$F(R_\infty)$的对数与不同浓度的关系图
因为$F(R_\infty)=K/S$，浓度由波长替换，此预言由淀粉上吸附黄嗪染料证实；
(b) 黄嗪染料的浓度c与不同波长的$F(R_\infty)$关系图[1]
(斜率与各波长的吸收系数成正比)

用性和S与波长的无关性加以检证，如果S与波长无关，而且方程（4-36）正确，则吸收率的对数和减免函数的对数间仅差一等于$\log S$的常数。合适的试验体系是吸收玻璃，使用平滑无散射的吸收玻璃平面，可得其透射谱，将该种玻璃研磨成粉末则能得到其漫反射谱。图4-7显示出镨钕玻璃的透射谱和吸收谱之间具有明显的一致性。

由上述可断定，在一般易于遇到的某些实验限制的情况

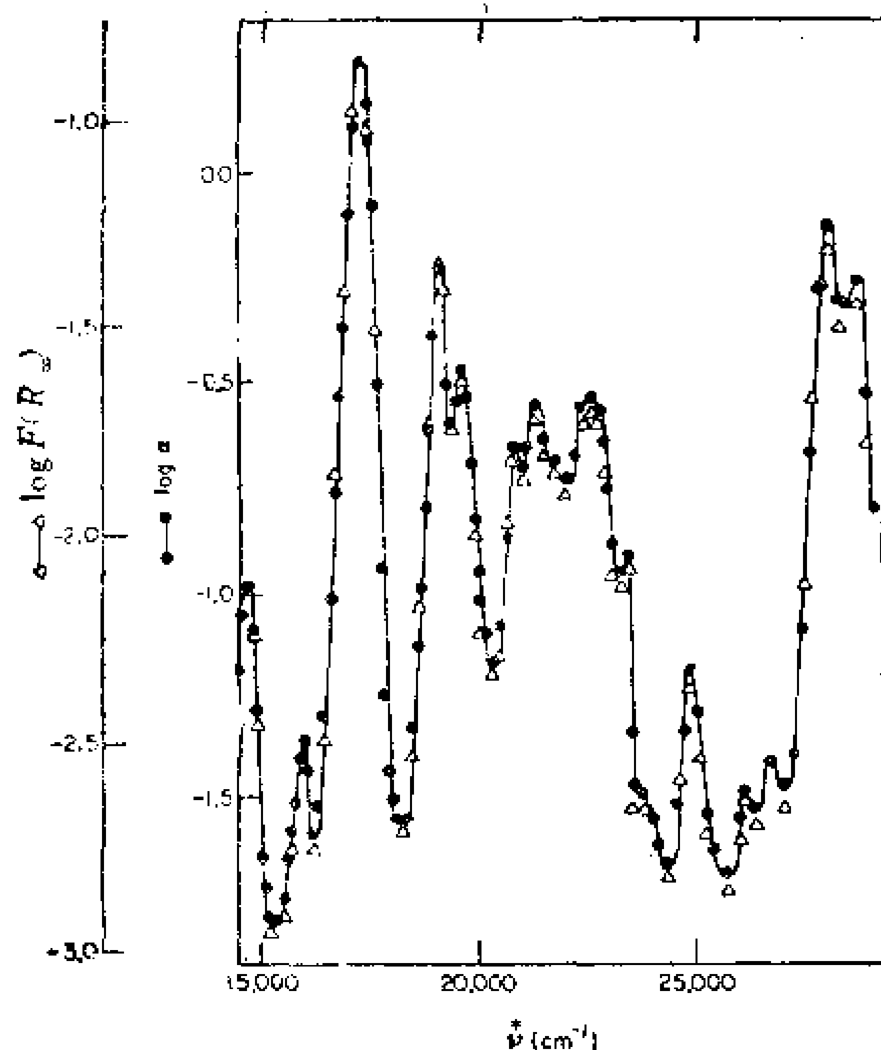


图 4-7 镨钕玻璃漫反射光谱（△）和透射光谱（•）

$F(R_\infty)$和吸收系数α二者的对数差为一常数$-\log S$，因为$\log F(R_\infty)=\log K-\log S$，所以常数$-\log S$与波长无关。在将玻璃研磨成粉和测量漫反射谱之前，先测量透射光谱，可使$\log\alpha$(•—•)和$\log K$(△—△)之间良好重合

下，SKM减免函数的行为类似于吸收系数或吸收率〔见式(4-6)〕，DRS从理论和实验上为强散射辐射样品提供了一个可获得紫外、可见、近红外光谱的有效方法。

4.3.2. 镜面反射效应

考察方程式（4-11），揭示出样品对非偏振光的总镜面反射与复合折射率的实部和虚部均有关，样品吸收强，k 值大，R_T近似于1。因此，由于R_S随R_D降低而增加，最重要的是限制反射率中的镜面反射组分(R_S)。因为样品表面较大的小面晶粒更能引起镜面反射，所以可以想到R_S/R_D将随颗粒度的增大而增大。通过在探测器前面采用平面偏振辐射和平面偏振滤波器，Korutüm精辟地论证了颗粒度和k与R_S的依赖关系。因为镜面反射改变反射束的偏振方向，而漫反射一般无此性能，所以Korutüm这样的实验可以在颇大程度上限制R_S。弱吸收体（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）和强吸收体（$KMnO_4$）的结果分别示于图4-8的a和b。两图之中，纯漫射部分R_D对应于颗粒度分别为100～150μ和1～2μ的曲线1和3，总反射率R_D+R_S对应于颗粒度分别为100～150μ和1～2μ的曲线2和4。虽然出于不同原因，弱吸收体和强吸收体的R_D+R_S（通常测量）的总和都与颗粒度有关；但弱吸收体的R_D控制R_D+R_S，而强吸收体则是和颗粒度有关的R_S控制R_D+R_S，因为R_S正比于k〔方程（4-11)〕，这是可以预期到的。有关R_D行为的讨论如下。

完全消除R_S虽然是很难的，但若使用惰性无吸收稀释剂，则基本上可以做到。无吸收释稀剂使k与镜面反射的相关几率变得很小。偏振滤波器会降低灵敏度，从而增加了实验的复杂性，不是理想的通用方法；无吸收（$k\sim0$）稀释剂的镜面反射则按S改变而位移整个光谱，故并不重要。

4.3.3. 颗粒效应与散射系数

弱吸收体的减免函数$F(R_\infty)$和颗粒度有密切关系（试比较相应于图4-8a中纯R_D的曲线1和3）；强吸收体的$F(R_\infty)$却和颗粒度几乎无关（见图4-8b中曲线1和3）。这种行为正是弱吸收体和强吸收体被磨碎时所观察到的现象，磨碎蓝色的五水

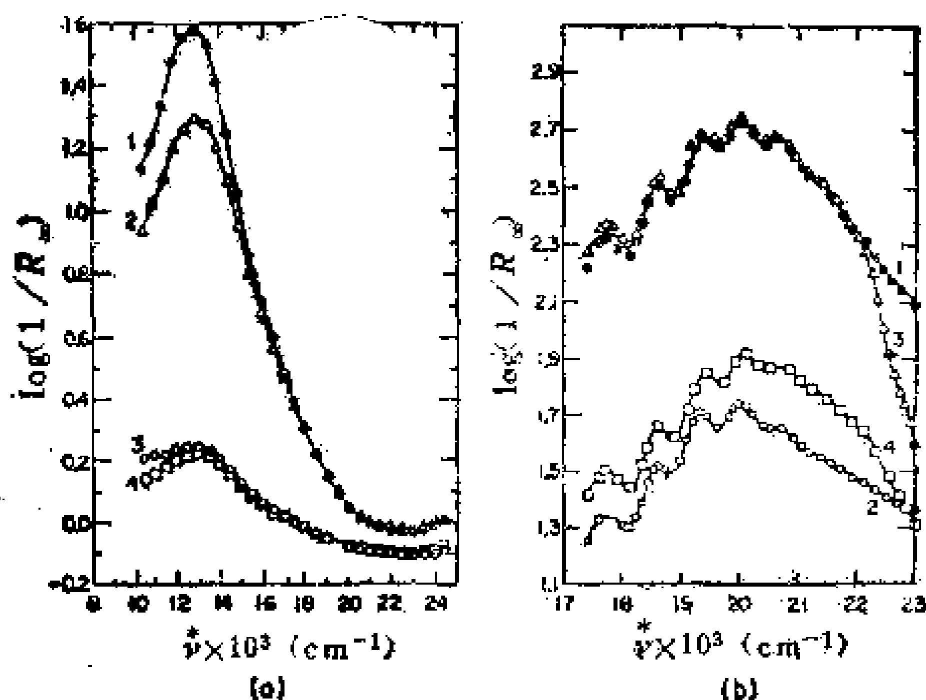


图 4-8 镜面反射和颗粒度对 $-\log R_\infty$ 的影响[1]

应当注意的是，两图中所画的是 $-\log R_\infty$，而不是 $F(R_\infty)=(1-R_\infty)^2/(2R_\infty)$，但两函数的性质相似。

(a) 弱吸收体$CuSO_4\cdot5H_2O$。曲线 1 和 2 的颗粒度为100～150μ，曲线 3 和 4 为1～2μ，曲线 1 和 3 由偏振辐射得到，没有镜面反射组分，吸收的辐射量由漫反射组分决定；(b) 强吸收体$KMnO_4$。曲线 1 和 2，颗粒度100～150μ；曲线 3 和 4，颗粒度1～2μ。曲线 1 和 3 由偏振辐射得到。在此情况下辐射的镜面组分支配着样品对光的减少量。镜面组分对两种粒度都大，但对较大的颗粒则尤大些。注意：镜面反射减少的辐射量可增大达10倍

硫酸铜，颜色变浅，颗粒度很小时，几乎呈白色；相反，研碎$KMnO_4$几乎不显示颜色和强度变化，仅仅色泽加深。弱吸收体的光散射与颗粒度成反比，颗粒度变小散射增大，当散射随颗粒度的变小而迅速增大到超过光吸收时，使 R_D 增大，而使样品呈现发光；强吸收体对光的吸收，无论颗粒度大小总是超过光散射，这是因为它们对入射光量子的吸收，几乎接近于全

吸收，但那些未被吸收的光量子则很可能被镜面反射，而这一过程当颗粒度下降时不大可能进行，因此研碎样品时，色泽略微变暗。

根据上述R_S和R_D与颗粒大小的依赖关系，如有可能，显然应采用弱吸收体和小颗粒进行实验研究，以降低R_S；不过因为信噪比随$F(R_\infty)$减少而降低，故也不希望吸收太低〔$F(R_\infty)\ll 1$〕。

能用DRS研究的任何体系，如果其散射能力不是波长的函数，则对纯光谱测量无价值。假如SKM的参数S和波长有关，因为测量的总是K/S，所以会产生失真，至少要出现一条平滑的漂移基线。由于漫反射和镜面反射之间复杂的相互关系，且两者均与颗粒度有关，以及镜面反射对k的依赖关系，所以不大可能预测失真的数值及其正负号。好在大于散射辐射波长的颗粒，S与波长间的密切关系出乎预料，但是如图4-9所示，对于粒径平方根为4.2μ和2.2μ的颗粒，当辐射能量范围为14000～29000cm^{-1}时，这种预期的结果是确证无疑的；然而，就较小颗粒来说，的确存在着波长与散射之间的相互关系，当然图4-9所示的仅是一种特殊情况的行为（研碎的玻璃的光谱，见图4-7中的讨论），这种关系却在多数体系中已得到广泛的应用，至于其他各种体系的具体表现决定于各该体系的n和k值，以及颗粒大小、粉体压紧的密实度，可能嵌入介质的n等因素。

顺便提一下，对于像钕玻璃这样已知$F(R_\infty)$和S的体系，可以进行K值计算，并与a比较，从而检验关系式$K=2a$（见式（4-29)。进行了这种计算之后，便会发现K值约为2.5～3a，引起这一偏差的原因，很可能包括非各向同性散射，样品的不均匀性和前表面内反射等。

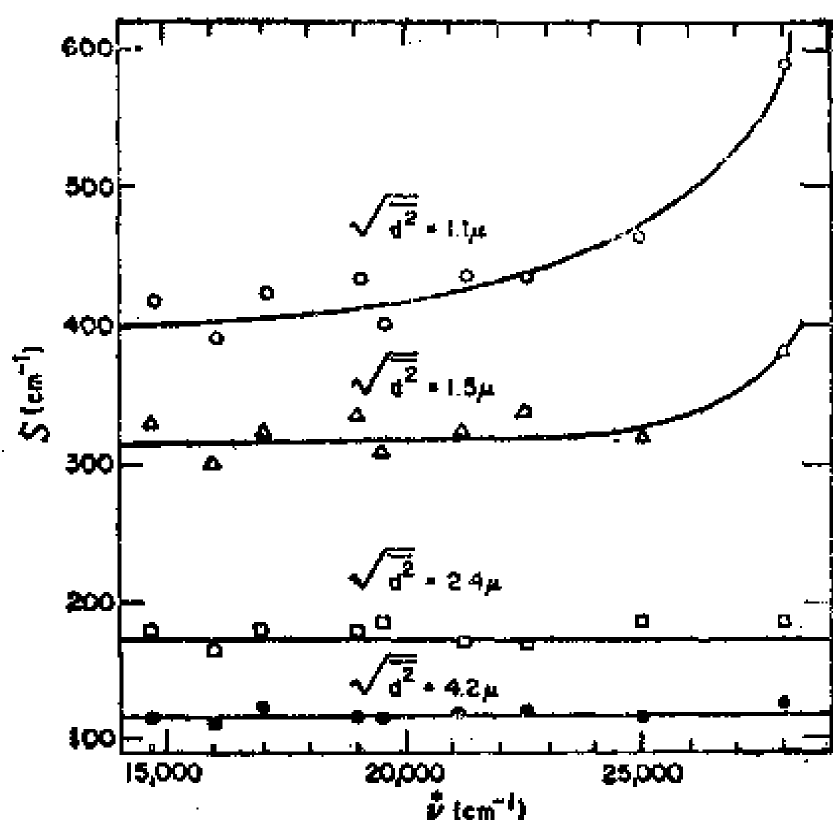


图 4-9 散射系数与颗粒度和波长的关系[1]

为了获得不失真的漫反射光谱，散射系数S和辐射能量无关十分重要，本图研究的小颗粒玻璃粉末（粒径平方根2.4μ），S即与辐射能量无关。

○—1.1μ；△—1.6μ；□—2.4μ；●—4.2μ

对于多数光谱研究，人们关注的是吸收谱带的位置和形状（在颇大程度上），因此不要求测量S，但应确信所研究的频谱区内S与λ无关。一般说，通过控制颗粒度或对减免函数与相应的均相吸收系数进行比较，可以做到这点。

使用DRS进行定量分析时（例如此项技术用于测定色层分离的生色团）[4,11,12]，常常采用标定方法，所以S知道与否并不重要，$F(R_\infty)$与浓度关系曲线的线性范围相当宽，减免函

数的线性关系颇为简便，且不需要。

4.3.4. 其他因素

估计粉末样品的很多（或许是全部）机械参数都影响减免函数，颗粒度是其中一个主要的可控制的因素，前文已经述及。现在仅就压实程度、液体污染物（如水）、颗粒不透明度[1,12]是否有覆盖玻璃等作一简要讨论。

DRS的优点之一是固体样品不需压实，如若将样品压紧，其减免函数的变化，多少要受到样品吸收性质的影响。制备过红外样片的人都知道，无色透明的样品可以变得稍不透明（甚至KBr的情况也是如此），这是因为随着压紧程度的增加其均匀度也增加，与此同时折射率不连续性地损失，且使样品散射较少量的光，另一方面，不透明材料的$F(R_\infty)$略微下降（即吸收降低），这是由于随前表面平滑度增加而使其镜面反射也增大。

液体污染物（或显著量的吸附气体）对$F(R_\infty)$的影响有两种类型。例如，吸附水与被测样品有可能在化学上起反应的情况下，可以指望存在有一定意义的、强的干扰因素；如若没有任何反应，仍然会影响$F(R_\infty)$，表现为任何光散射受潮湿的材料其颜色加深，这是因为折射率的不连续性下降时引起散射能力降低的缘故，因此，漫反射的程度是许多逐次进行的镜面反射的总和[1]，式（4-10）和式(4-11)反映了R_T随(n_2-n_1)的下降而减少。因为，空气的n_1^{air}约近1.00，而许多液体的n_1^{liq}～1.5，所以空气中颗粒的折射率不连续性，总大于液体中颗粒的折射率不连续性。图4-10是一个物理吸附水对DRS影响的例子，从中可见$F(R_\infty)$明显地随水量增加而增大、但与波长无关。如果发生化学吸附水而不是物理吸附水时，可以想到对实验结果会产生不良影响，因此需采用真空技术严格脱水。对于

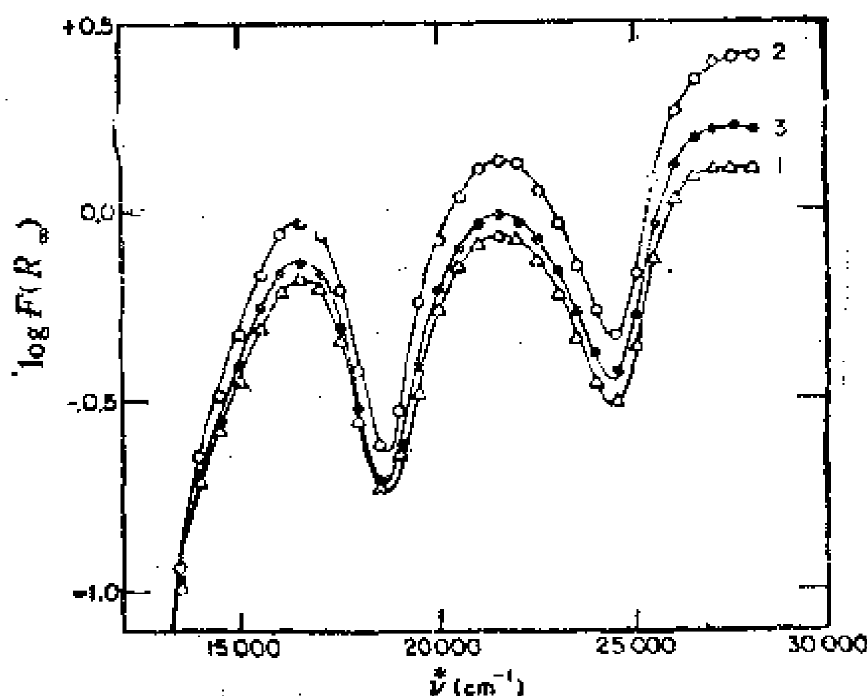


图 4-10 物理吸附水对$F(R_\infty)$的影响

曲线1、2、3分别是干燥后（曲线1）、经水蒸汽吸附平衡后(曲线2)、再干燥（曲线3）的Cr_2O_3漫反射光谱[1]。水含量增大吸光度，记录时十分注意漫反射谱的质量

弱吸收水的影响，使用盖盒或盖罩可以有效地防止。

带盖的玻璃罩起码可限制粉体样品松散，如要抽真空或控制环境则更不可少，它仅导致减免函数$F(R_\infty)$对低波长无关性的增加[1]，这是由将要离开样品的光反射所引起。此种效应如不涉及定量工作，则对实验结果无关重要。

4.3.5. 参比标准物

虽然有可能进行绝对反射率的测定，但是和透射光谱一样，人们很愿意使用双光路仪器，利用其参比光路校正信号光路，从而可以达到消除光度计电子的和光学的各部件对波长的影响。对透射光谱来说，选择完全没有吸收的参比物十分简单

（空气或惰性气体）；但要找到全白色反射标准物，且要求这种标准物有高度的稳定性和重现性，则要受到某些限制。

理想的漫反射参比标准物应有下列属性：0.2～0.3μ波长范围内漫反射率100%；没有荧光；具有优良的长期稳定性（机械的和化学的）；容易制备等。但实际上不存在这样的标准物。图4-11给出某些常用标准物的反射率曲线。从高波长与反射率无关的观点看，MgO最为合适，但没有一种接近于理想的参

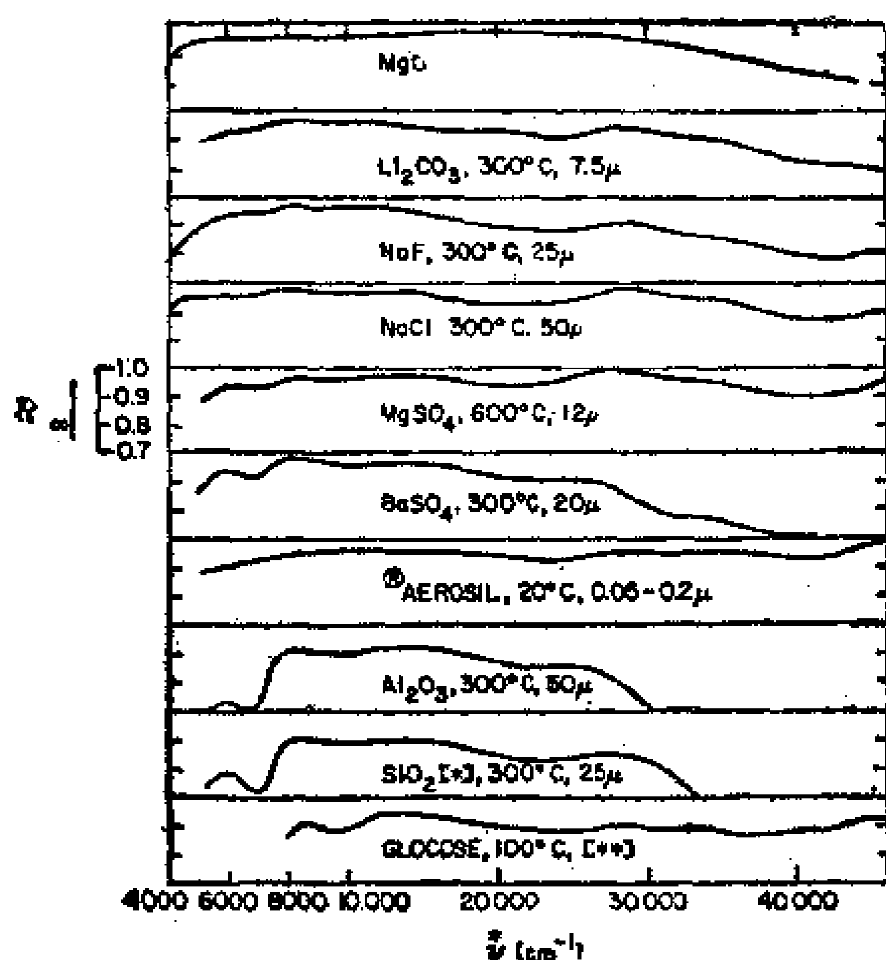


图 4-11 若干参比标准物的绝对反射率[1]

图中所列温度系指干燥温度，尺寸为颗粒度，仅MgO较接近于理想标准物，但所列各物质都可用作可见和近紫外区强吸收体的稀释剂

比标准物。MgO的缺点是：它以弥漫形式存在，机械强度较差，易从任何载体表面脱落（在选择积分球涂层时、这一点至关重要，见后），样品的反射率决定于制备技术，各实验室间历来没有用相同技术得到过重复的结果，而且特别容易老化。由上所述，以及Erb最近在有关反射参比标准物一文[43]中所讨论的一些其他原因，漫反射光谱参比标准物和积分球涂层已趋向于使用$BaSO_4$，必要时可用MgO校正。有关$BaSO_4$参比标准物和球涂层的制备、使用、反射率和稳定性，Grum和Luckey[44]已經作了讨论。将粉末状$BaSO_4$紧压成片和在聚乙烯醇上喷刷$BaSO_4$，由这两种方法制得的$BaSO_4$参比标准物样品的反射率，在整个紫外、可见频区都远远超过通过燃烧镁条所制得的MgO。Crun的$BaSO_4$标准物样品之所以优于Kortüm报导的MgO样品，可能是Kortüm的样品在575K干燥时产生了缺陷。

不存在具有"最好"反射率的参比标准物，反射率的选择决定于实验条件和波长范围。对MgO抽真空脱水（680K，10^{-5}torr，数小时）可以消除近红外频区的1.4μ和1.9μ水干扰带，然后在脱水池中使用此MgO[13]，不过，这种脱水方法会使MgO在波长低于0.35μ处出现强吸收。高纯MgO[45]或高纯$BaSO_4$[43]的粉末压片都是优良而易得的紫外-可见频区参比标准物。最有用、最易制备和易保存的DRS参比标准物，或许是能够压成自撑片的、市售商品卤代烃。这种自撑圆片在整个紫外-可见-近红外区具有很好的漫反射性能[46]。最后应当指出的是，用未稀释样品的同一惰性非吸收体也可以用作为标准物，自然，这种方式能够接近于消除由于标准物/稀释剂的吸收所带来的任何干扰。

4.3.6. 光声光谱

漫反射光谱是一种早已建立起来的良好技术，具有可靠的理论基础，在意义明确和易于实现的实验条件下，可有把握地获取散射体系的紫外-可见-近红外光谱。与此相比，对于既吸收光又散射光的体系，光声光谱却缺少声信号与吸收系数的理论联系，即使有充分理由使人相信散射辐射在PAS中的作用小于DRS，还有可靠的实验证明声信号行为至少定性地相似于吸收系数，只要有散射，就必须谨慎解释光声光谱，并应该以多种情况为基础进行探讨。

DRS中要测量漫反射的光，并将其转换为SKM减免函数，被样品吸收的辐射减小R_∞而增大$F(R_\infty)$，因此减免函数决定于吸收和散射。PAS的情况下，声信号明显由吸收决定，就减免通量不对此信号作贡献而言，声信号和散射无关。然而入射的通量被散射，而且声信号与$\alpha(\beta)$和βL（或$\beta\mu_s$）都不成比例关系〔见式（4-30）～式（4-35）〕。因此应当解释波长与l之间和波长与散射到厚度（热扩散路程）为μ_s的薄片的辐射量之间的关系。与波长无关的纯各向同性散射，的确符合$l_{eff}=2l$（式4-22），但就PAS来说，实验上要保证这些条件却远不如DRS容易。当声信号与$\beta\mu_s$而不是与βl成正比时，入射辐射仍然背散射到μ_s厚度层，而此μ_s层正是全部声信号源（熔融SiO_2在630rad sec^{-1}条件下约为50μ），而且这种入射辐射仍不能以非散射介质的Rosencwaig-Gersho理论来解释。

尽管PAS有这些缺点，但人们早已清楚这种技术将会得到广泛的应用，况且已有像Adams等人[47]提出了大量经验证据，说明此种技术应用于粉末固体是有价值的。

由图4-12[48]可以对碳黑样品的光声信号与获得该光声光谱的单色器-辐射源功率谱进行比较，从中清楚地看出光声光谱是一种功率谱。因为吸收一个0.3μ光量子所消耗的能量等于

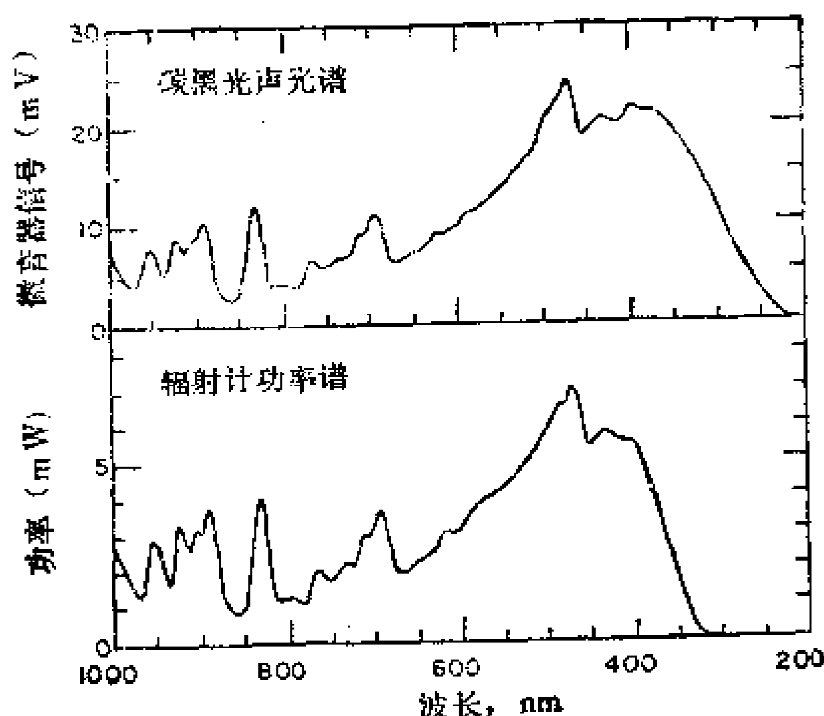


图 4-12　碳黑光声光谱和辐射源功率谱[47]

在一恒吸收通量条件下，探测器的输出决定于入射辐射的能量，因此光声光谱是一辐射源的功率谱。对于均匀强吸收的炭黑，在本引例研究的能量范围内，其光声光谱与辐射源的功率谱相对应

吸收一个0.6μ光量子消耗能量的2倍，所以PAS得到的是功率谱。既然光谱研究习惯于用通量谱而不用功率谱，又由于一般的探测器都是非比例计数器，所以光声光谱要用一个可由参比通路容易得到的炭黑光谱校正。

正如Rosencwaig和Gersho[38]所指出的，强吸收体的声信号与ω^{-1}有线性关系〔见式（4-30）～式（4-35）〕，这已为声信号对$1/f$作图所证实，图4-13展示了此种直线关系[47]，图中的f是斩波频率，以Hz表示。

比热和热导率相差甚大的一些填充气对炭黑在0.57μ范围内声信号的影响示于图4-14[47]，图中只显示信号振幅的变化。

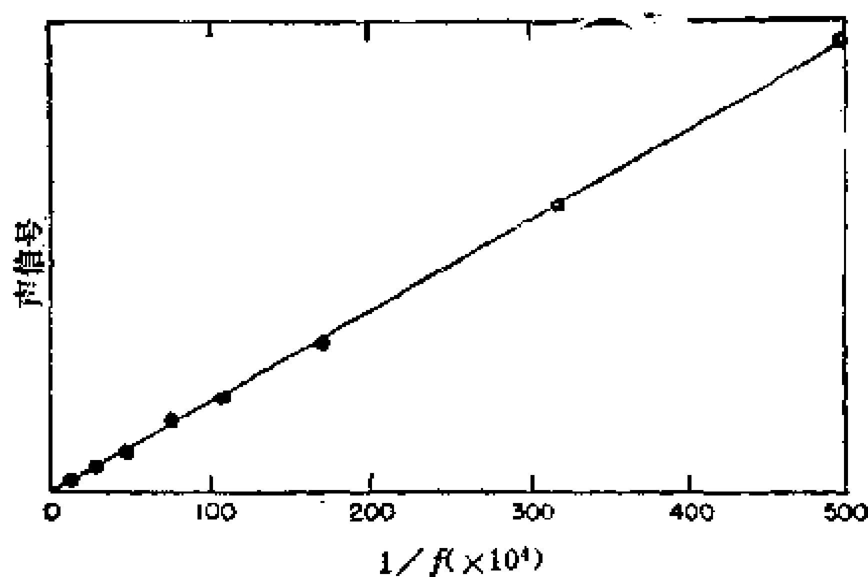


图 4-13 声信号与斩波频率的关系

声讯号输出与斩波频率的倒数成正比，此倒数以式（4-30）～式（4-35）中的$1/a_g$项表示。频率在1kHz以上时，声信号输出极低

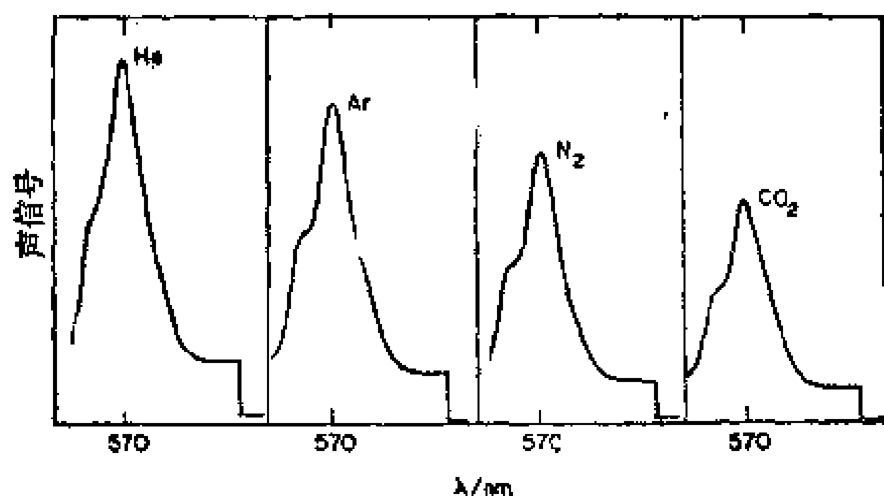


图 4-14 填充气体对光声输出的影响

前四种热导率和密度颇有差异的气体，在本图上表现为光声信号的振幅小有变化

因为常用氮、氦等气体作为稀释剂，各种气体吸收的光效应对催化研究具有重要意义，所以声信号与填充气之间不存在相关关系，这显然对于催化研究是十分有利的。

吸收体浓度低时，光声信号与发色团的浓度成正比，图4-15所示的一系列碳黑/MgO样品的情况显示了这种关系，它的线性和$F(R_\infty)$与浓度的线性关系具有相同的数量级。

若要全面对比PAS和DRS这两种技术，已经超过本文的范围，而且研究性质的变化也大，所以无论以什么方式论证这种比较都毫无意义。不过，在目前PAS的理论和实验状况下，用它研究多相催化中重要粉末样品的光学-近红外频谱，并不比DRS有多少显著的优点。此外，DRS附件容易在一般分光光度计上安装，并且价格低廉；而PAS附件尚无商品出售（要装配

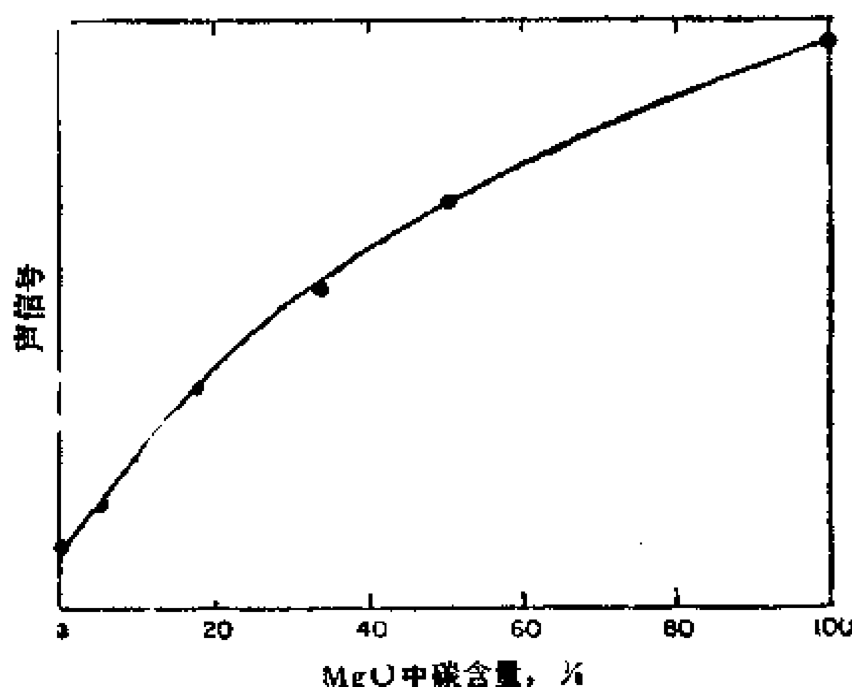


图 4-15 光声输出与吸收体浓度的关系

MgO中分散的碳黑的线性区约0～20%；对于弱吸收体，高浓度时光声信号出现饱和并扩展其线性范围[47]

一台相当可靠的单色仪，就不能不改装一台普通的分光光度计），其整机仪器又很昂贵。

4.3.7. 样品处理

能用DRS研究的样品浓度、形式、周围的温度、环境成分等都可以变动，唯独要求所研究的样品材料至少须部分保持漫反射。

没有必要，而且常常也不希望使用压紧的粉体样品，因此不会出现引起样品破碎或毛细吸附的压力问题。使用自动流动的粉末可以简化将样品从密封样品池的这一区域移动到另一区域的程序，天然坚实固体以及由粉末压紧的样品当然可以使用，就是强散射悬浮体也能进行测量。

基于前面所述的理由，一般都愿意把所研究体系的吸收性质和散射性质分开，这样做不仅能够控制颗粒度对$F(R_\infty)$的影响，减少或消除镜面反射，而且可以满足所希望的$F(R_\infty)<1$的条件。对于某些体系，例如后面要讨论的过渡金属离子沸石，因为散射行为几乎与交换的离子完全无关，这项工作容易完成。类似的讨论也适于许多其他二组分体系（按性质分类）的多相催化剂，其所含的组分之一是它上面分散有少量活性物质的惰性颗粒。在所要研究的频谱区内背底不出现强吸收的体系，是DRS研究的理想体系。

如果所研究的体系不是分散体系，例如使用的催化剂是纯化合物的形式，或者是由两种或两种以上有吸收效应的化合物构成的混合物，则可用惰性无吸收稀释剂与待研究样品相混合。Kortüm[1]曾讨论过这种方法，若得到的稀释剂是真正惰性的（往往不易做到或保证），则此法十分有效。比较合适的稀释剂是MgO，$BaSO_4$、NaCl、LiF和SiO_2都是弱吸收体，而且性能稳定。固体样品的实际稀释方法可以采用混合法，也可

扩展为球磨法，和易挥发样品直接从蒸气相吸附一样。可溶性样品的方法，显然是从溶液吸附到稀释（散射）相，但在后面这两种情况下，要测量的正是被吸附相；而众所周知，被吸附相的电子性质和振动性质一般又都和延续相的这些性质不同，可是因为通常人们对被吸附相的这些性质最为关心，所以这也并不是什么缺点。

有效地控制温度和环境（包括高真空性能）对于催化研究十分重要，现已能制备出在超高真空（无样品）下操作和控制温度77～450K±1K的石英玻璃样品池，见图4-16[49]，它和Klier叙述的样品池[13]类似，还装有一个能抽空的Infrasil双窗口和一个热偶凹槽，后者用来插入热偶以精确测量温度，双窗口可在77K灵活地进行原位测量而不发生严重的冷凝问题，并可保持样品的温度均匀。用一循环致冷器/加热器控制温度，

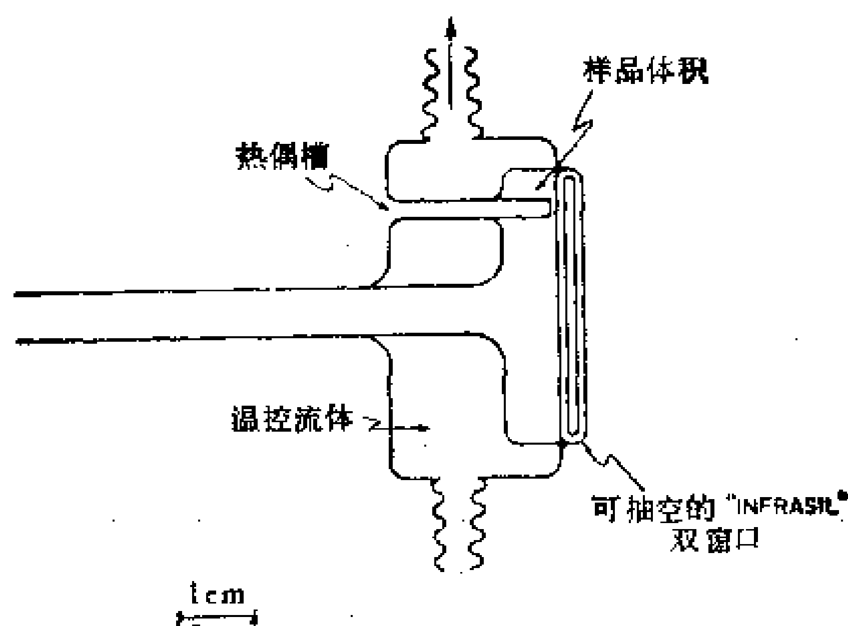


图 4-16　可进行温度调制与抽空的漫反射样品池

能抽空的双窗口是紫外-近红外透明的"Infrasil"的材料，它熔合在池体上，还可阻止热传递到前表面，保证样品温度均匀。低温时窗口无冷凝水

通过它的温度上限可将原测量的最高温度限定在425K。图4-16所示的样品池和专门设计用于室温下工作的单窗口无套样品池，只可连接真空线路用以活化和配料。样品既可用外加热方式加热至800K进行原位活化，而为了得到浅床层也可把样品倾注转移到与样品池相连的较大的活化器中活化。

已有文献报导[51,52]过一种半微量（10～100mg）样品池，可以获得良好的实验结果，但是需要改进，否则不适于控制环境研究。

不可能简便地制出“无限厚”的样品（其中之一是Cabot公司生产的一种工业级SiO_2，Cab-O-Sil），可以在一个用已知镜面反射率R_g的材料作背衬的样品池中研究其有限厚度（尤其是透射时），然后按文献[28]推导的方程计算K/S。

4.4. 仪器设备

4.4.1. 漫反射光谱

Frei和Macneil[4]对专门为DRS设计的或易于改装为DRS的市售分光光度计作了全面和最新的讨论，但对所要求的仪器性质和注意事项有待进一步讨论。

普及型漫反射分光光度计的示意图见图4-17。这类或任何类型的DRS仪器的核心是积分球，它收集来自样品或参比标准物漫反射（减免的）辐射，并使此辐射也经过连接在它上面的探测器检测。积分球内部涂有一种高反射率涂料，后者则应满足同标准物一样的要求。过去使用烟雾状（Smoked）的MgO作涂料，但是根据上述有关参比标准物的讨论，$BaSO_4$已日益成为通用的积分球涂料，这在某种程度上是由于适作为积分球涂层和参比标准物用的$BaSO_4$涂料可在市场上购到的缘故[53]。最近报导了一种新的聚氟塑料积分球涂料，其光学性质和机械

性质都优于MgO和$BaSO_4$，在0.2～2μ能量范围内具有很好的效能。

除了供样品、标准物和探测器的孔口外，还有两个较远的孔口，供准直色散的照射或漫射的非色散照射用。前一种操作方式是将平行的单色辐射交替入射到样品和标准物上，用积分球连接的探测器检测；后一种操作方法则是将白光辐射源连接在积分球的底部，使在检测之前球通量单色化，此种方法可避免遇到荧光样品时出现的困难；样品如有荧光、积分球上的探测器检测到的光谱便会被减免通量中的荧光组分严重变形。不过非色散照射的缺点是入射到样品上的总能量较大，而入射到色散而非漫射方式采用的单色器通带内的能量则较小。

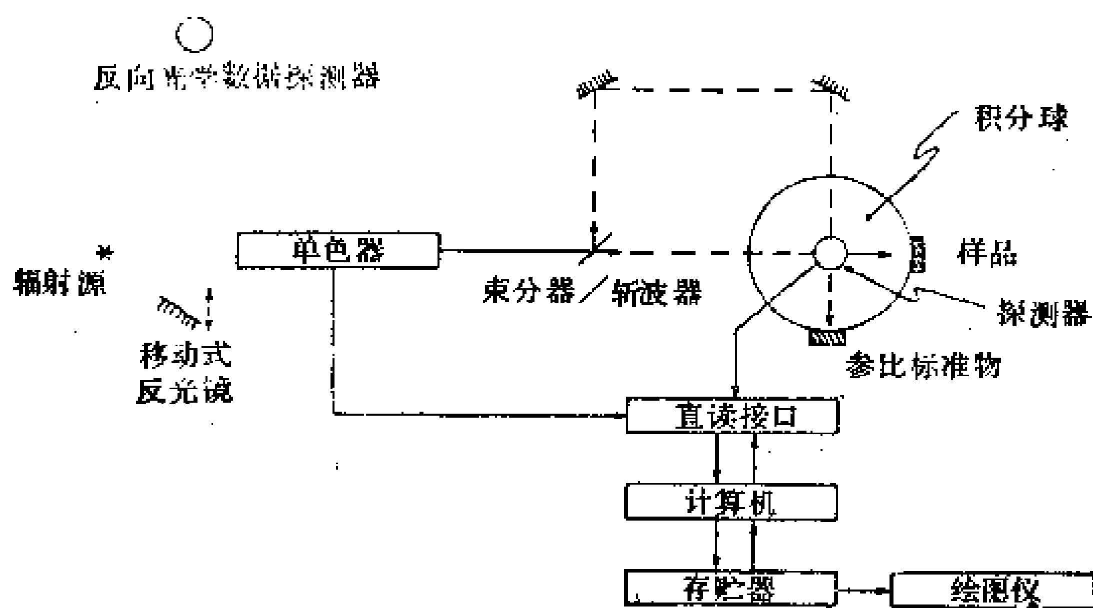


图 4-17　漫反射分光光度计示意图

样品可用两种方式中的任何一种进行检测：一种是使用图上左边的光源，以非漫射的色散照射光照射，探测器在球上；另一种是以漫射而非色散照射光照射，光源直接与积分球和在单色器左边的探测器连接。有荧光的样品必须采用漫射非色散方式。直读的电子设备自然方便，但并非必需

单色器和探测器的工作波长范围应为0.2～3μ，在许多重要的电子谱带研究当中，短波段的性能十分重要，1.5～3μ频区含有的许多小分子的重要谐波和组合红外谱带，在表面研究与催化研究中很有意义。

端射光电倍增管适于作紫外-可见区探测器，可见-红外区探测器选用固态硫化铅。前者的选择倒无关紧要，而PbS探测器选择成功可获得优良的信噪比。使用大面积（$1in^2$）或略小点的Peltier冷却探测器可使信噪比大为改善，比一般未冷却的$3mm^2$PbS探测器的S/N至少提高一个数量级。

作为光度计，最好是直接输出，以便对所需的各实验点进行SKM减免函数运算，而无须手工计算或查表；此外也有助于分光光度计的计算机控制、能量轴线性化、基线扣除和直读平均信号。无疑，通过采用广泛使用的微处理机必然可使这些（或更多的）性能在商品仪器上实现，如若采用也能带动绘图仪的可编程序台式计算机处理直读输出的信号，相当简单，由于软盘技术的发展，采用数据直读存贮器也很理想，而且价格低廉。

DRS的显著特点之一是可利用多数商品分光光度计上的积分球附件，这种附件仅为一台新光度计原价的几分之一，但一般能在主机的全部光谱范围内进行测量。

4.4.2. 光声光谱

到作者撰写本文时仅可购到两种分光光度计，即Princeton应用研究公司生产的6000型和Gilford仪器公司生产的R-1500型，6000型的波长范围0.35～1.04μ，R-1500型波长范围0.2～0.8μ，二者都不具备催化研究需要的远红外性能、但可提供可变的斩波频率，即给出某些控制脉冲调制深度的特性。

可以进行控制环境研究，但微音器须对研究的各种气体具

有抗腐蚀性能。

4.4.3. 散射透射光谱

如果探测器的接收角充分大，以致测定到的是通过不透明样品的大部分漫射透射光，则可得到散射透射光谱、而不一定是真正的吸收光谱，但使用此种技术和文献[27]所讨论的方程可以精确测量K/S。散射透射技术十分简单，一般仅使用一只紧贴着样品的端射光电倍增管，所以引人注目，但是它不如DRS，尤其对于强散射物质，回避了光透射与样品堆密度、厚度以及K和S之间依赖关系所带来的某些困难。

4.5. 应　　用

4.5.1. 应用范围

DRS技术直接应用于多相催化研究的范围列于表4-1，但这些仅是典型代表而不包括一切，许多其他实例参见Kortüm专著[1]。

DRS的能量范围（典型的是0.2～2.5μ或6～0.5eV）内包括有许多具有化学意义电子跃迁谱带和相当大量的近红外谱波和组合谱带，其中最为显著的是水在1.9μ和1.4μ的谱带，及表面羟基在1.4μ的谱带，因此不难预料，可用以研究的多相催化体系数目很多。着手讨论多相催化研究的某些基本关系时，拟在本章的后一部分对经过SKM分析DRS数据得到的光学光谱和红外光谱加以阐释；还将阐明：能定量了解表面过渡金属离子及其与吸附物种生成配合物性质，将有关吸附水（以及扩大为许多其它吸附物种）的静态、动态特注的信息编制成近红外光谱，能测量颗粒性半导体的带隙，可以获得物理吸附物种与化学吸附物种的电子光谱，从而能够更深刻地了解吸附过程。

表 4-7

研究体系	副　　题	参考文献
过渡金属离子交换的分子筛及其对小分子的吸附行为	d壳层内原子跃迁，红外谐波/组合谱带	[1—3][55]
半导体	带间跃迁	[56],[57]
铬催化剂	d壳层内原子跃迁	[58,59]
SiO_2及其与水的作用	近红外谐波组合谱带的极大值，谱带形状分析	[19,60,61]
氧化镁	表面羟基的近红外吸收，热致表面激子吸收	[62,63]
层状粘土矿	水引起的近红外吸收	[64]
卤素电荷转移配合物	卤素在Al_2O_3,$Al(OH)_3$,MgO,CaO上的C.T.谱带	[65]
SiO_2/Al_2O_3催化剂上吸附芳烃的氧化还原反应	物理吸附苯的电子谱带，化学吸附基团离子的电子谱带	[66～68]
吸附物种光化学	电子谱带及其与时间的关系	参阅 Kortüm专著[1]及引用的参考文献
葡聚糖（代血浆）/水	近红外谐波组合谱带，谱线形状分析	[69]

4.5.2. 表面过渡金属离子

过渡金属离子所显示的光学性质表征其氧化态和局部对称性。它在氧化还原催化作用中十分重要，故常被涂到或交换于表面位置。此外，过渡金属离子的电子光谱还包含着有关电子基态与激发态能级的信息，和基态与激发态波函数的信息。

$3d^n$离子在低对称场的光谱理论，已有详细[18]和扼要[16,17]的介绍，本文仅提出一个提纲，目的在于强调理论处理及其具有的价值。简而言之，我们研究处于广义的C_{3v}配位场中的一个离子（图4-18），这样的场，可以作为一种包括（代表）所有真实表面中心的特殊情况，当$\cos\beta=-\frac{1}{3}$，$L_1=L_2=L_3=L_4$

时，呈四面体对称（T_d）；若$\beta=90°$，$L_1=L_2=L_3$，而$L_4=0$，呈三角平面对称（D_{3h}）；$\cos\beta=-\frac{1}{\sqrt{3}}$，$L_1=L_2=L_3$，$L_4=0$，呈半八面体对称；如果$\beta$为任意值，而$L_4\neq L_1=L_2=L_3$，$L_4$又大于0，对称性完全可能呈中间情况。设以配位场电势算符$V_{C_{3v}}$表示中心离子上电子因受配位基排斥所具有的势能，则确定中心离子的能级和波函数问题就变成为一个哈密顿算符（Hamiltoman）H_c矩阵对角化问题：

$$H_c=T+V_{C_{3v}}+V_R \tag{4-39}$$

式中T和V_R分别是中心离子的动能和电子相互排斥能。对于D_{3h}或半八面体配位离子，C_{3v}的电子能级可用说明配位场强度的参数G_2和G_4描述，此二参数则与常见的应用于八面体配位和四面体配位配合物的参数Δ_0和Δ_{tet}有关，因此可以证明[16]，一个D_{3h}配合物的单电子能级的分裂（见图 4-19）由下式表示：

$$\Delta_1=E(e'')-E(a_1')=\frac{1}{28}(6G_2-16G_4)$$

$$\Delta_2=E(e')-E(a_1')=\frac{1}{28}\left(24G_2-\frac{15}{2}G_4\right) \tag{4-40}$$

对于$G_2/G_4=10^{17}$，Δ_1和Δ_2分别等于$\frac{45}{28}G_4$和$\frac{565}{50}G_4$，并可与$\Delta_0=\frac{5}{3}G_4$，$\Delta_{tet}=\frac{60}{81}G_4$比较。对于离子的多电子态，若固定$G_2$，则其能级与$G_4$的依赖关系最好以记录的谱项表示，已经发表的适用于所有d^n离子的D_{3h}[17]就是这方面的例子。应当指出，对称性从D_{3h}降到C_{3v}并没有解除三角平面离子的简并度。

因此D_{3h}的描述，至少定性地对C_{3v}配合物也是正确的，如果研究的是非平面三角对称配合物($L_4=0$，$\beta \neq 90°$)，更是如此，这种情况表明[16]，$\beta=90°\pm30°$时，D_{3h}或近D_{3h}($L_4 \doteq 0$，$\beta \neq 90°$)的能级仅略有变化，然而当D_{3h}或近D_{3h}($L_4=0$，$\beta \neq 90°$)配合物因吸附新的配位基而变为具有$L_4 \sim L_1=L_2=L_3$的C_{3v}配合物时，能级会发生极大的变化，这点将在下面讨论。

众多的方法中，DRS测量分子筛是理想的。分子筛呈白色，能量低于6eV时无近红外吸收（完全干燥）和紫外吸收，散射辐射强而与波长关系不大，散射行为受骨架控制，而与交换离子或吸附物种的性质无关。对于交换了二价钴离子的A型分子筛已经充分研究过[70]，单位晶胞含一个Co^{2+}的A型分子筛

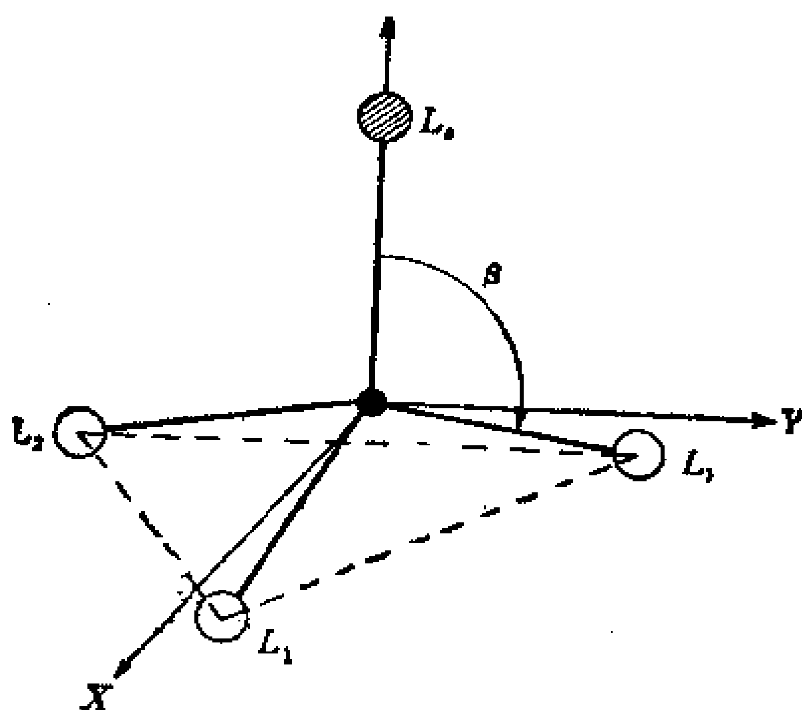


图 4-18　过渡金属离子配合物的广义C_{3v}配位场模型[16]

三个配位基L_1，L_2，L_3代表硅铝酸盐中任一三角位置，配位基L_4则代表一个吸附分子或可能出现的附加轴场。当$L_1=L_2=L_3$，$L_4=0$，$\beta=90°$时，对称性降到D_{3h}；若$L_1=L_2=L_3=L_4$，$\beta=109.48°$时，对称性降为T_d。◍表示“猜想”的分子，○为骨架氧，●代表3d离子

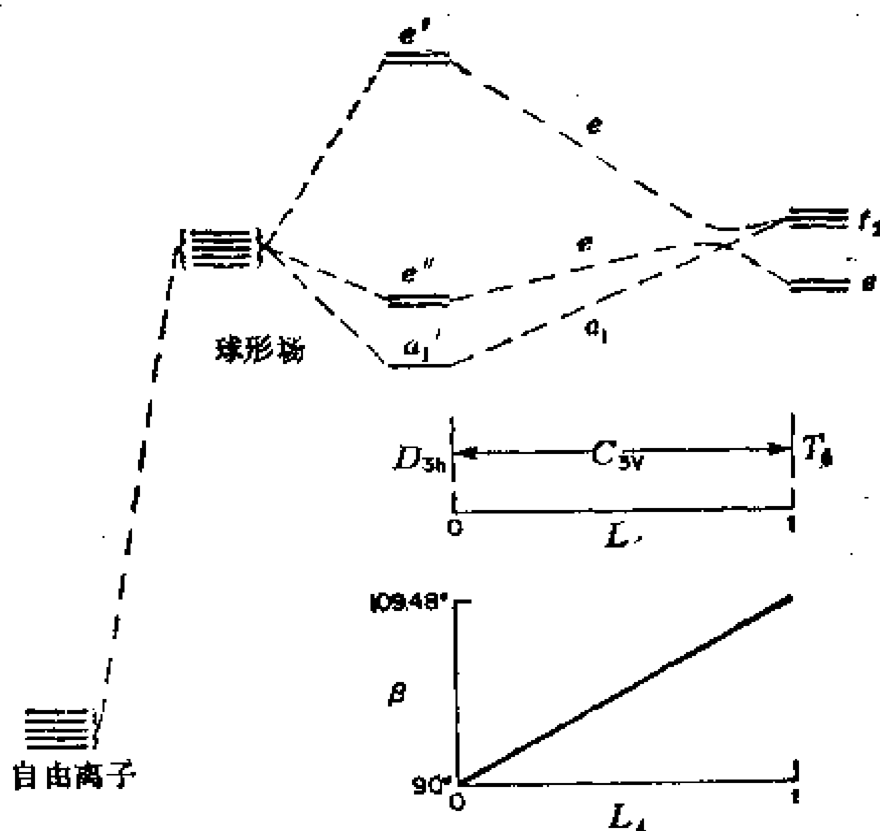


图 4-19 D_{3h}、C_{3v}和T_d配位场中的单电子能级分裂[18]

本图按比例绘制。在D_{3h}场中，$d_{z^2}(d_{zx},d_{yz})$和$(d_{x^2-y^2},d_{xy})$轨函数分别是a_1'、e''和e'图象的基，矩阵$V_{D_{3h}}$在这些基中，则是对角的；然而在C_{3v}场中，出现两个e态混合，矩阵$V_{C_{3v}}$在真d函数基中不是对角的；D_{3h}转换为C_{3v}和T_d，在图的下部对称性与β和L_4强度的增大有关联

[Co(Ⅱ)$_1$-A]呈浅粉红色，其DRS谱见图4-20曲线2，除了略有紫（蓝）移外，与Co(Ⅱ)(H_2O)$_6$水溶液吸收的对数曲线（曲线2）相似，表明二者的生色基相同，说明SKM减免函数的对数与真吸收曲线（曲线2）的对数相差仅仅是一个常数，即$\log S$，在此情况下，分子筛上某些外来吸附有碍于>22000 cm^{-1}能量区的良好吻合性。曲线1和2都是六水合钴离子Co(Ⅱ)：6H_2O的贡献，水在Co(Ⅱ)-1情况时，存在于两笼或其中之

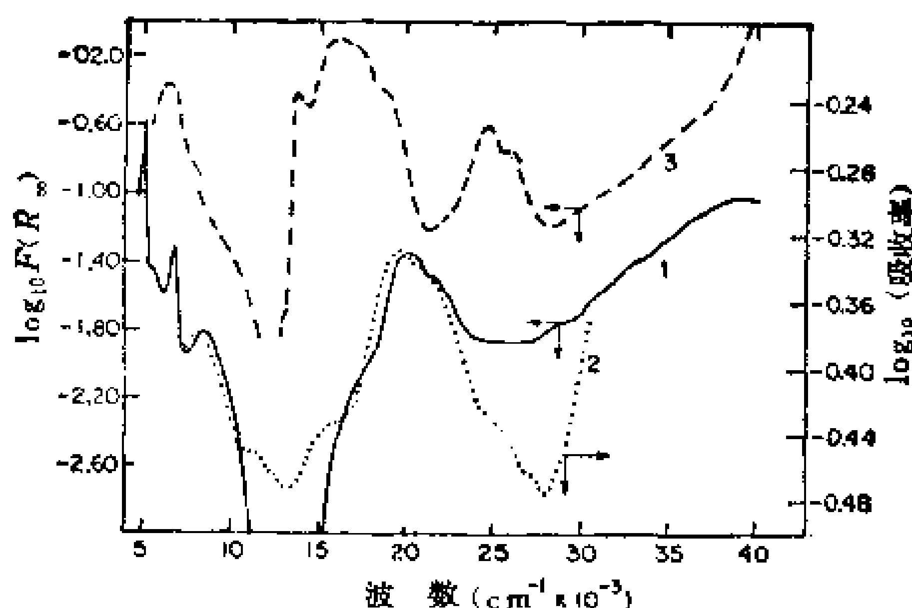


图 4-20 Co(Ⅱ)交换A型分子筛的漫反射研究

单位晶胞含Co(Ⅱ)离子的完全水合A型分子筛呈浅粉红色，其电子光谱为曲线1，但略有蓝移，与Co(Ⅱ)的水溶液电子透射光谱（曲线2）相近，曲线1和曲线2两种光谱起因于八配位的$Co(Ⅱ)(H_2O)_6$离子。675K真空脱水后生成浅蓝色物质，其电子光谱见曲线3，是分子筛骨架配位的Co(Ⅱ)离子的三角平面D_{3h}的贡献

一，625K真空脱水，分子筛由浅粉红色变为浅蓝色，其相应的DRS谱变化示于图4-20曲线3，从图中可见水引起5200cm^{-1}和7100cm^{-1}处近红外谱带消失，说明脱水完全，Co(Ⅱ)：$6H_2O$的～9000cm^{-1}和21000cm^{-1}谱带被～7000cm^{-1}、16000cm^{-1}和25000cm^{-1}的新电子谱带所取代。

根据无水A型分子筛上Co(Ⅱ)的电子光谱，运用过渡金属理论于低对称中心，有可能得出Co(Ⅱ)离子占据D_{3h}或近D_{3h}对称中心的结论。A型分子筛仅有一个这样的中心，就是连接分子筛大、小笼子的氧六员环。最近X射线结晶学证实钴离子的确占据着这一位置[17]。通过解释电子光谱也有可能计算Co(Ⅱ)离子在D_{3h}场中的配位场稳定化能（LFSE），并有文献报导

了Co(Ⅱ)和其他$3d^n$离子的工作[16-17]，发现D_{3h}的配位场稳定化能（LFSE）很大，对于各向异性中心，这是在意料之中的。其他重要热力学常数，例如还原能力、氧化能力皆可计算，确也进行了这方面的工作[17]。

把无水Co(Ⅱ)-A曝露于分子大小与该分子筛入口相当的各种烃中，发现由浅蓝变为深蓝，光谱也随之发生较大变化，最明显的表现是25000cm⁻¹附近的谱带（图4-20曲线3）消失，～16000cm⁻¹谱带在高能侧出现分裂增强，在低能侧分裂减弱（图4-21）。在一级近似下这些光谱变化可用由被吸附烃分子导致的Co(Ⅱ)离子环境由近D_{3h}变为近T_d来解释；然而，对简单的T_dCo(Ⅱ)离子来说，高能肩分裂出乎意料[72]，但若通过考虑吸附烃分子核间轴转化为Co(Ⅱ)位置三重轴对Co(Ⅱ)离子产生的额外微扰则可进行定量解释。图4-22表示这种微扰对Co(Ⅱ)

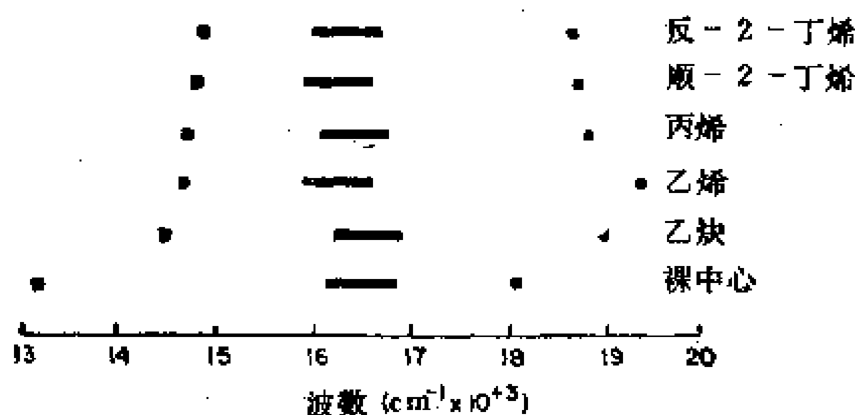


图 4-21　无水的Co(Ⅱ)-A型分子筛曝露于各烃类中引起的电子光谱变化

无水Co(Ⅱ)-A曝露于指定的各种烃类时，引起电子光谱发生的主要变化是集中在25000cm⁻¹处的谱带（图4-20曲线3）完全消失，第二个变化显示在前述的图4-20曲线上17000cm⁻¹谱带。19000cm⁻¹附近肩峰的移动是烃类分子以“π”组态键合引起的，反映出成批乙烯、丙烯、顺-、反-2-丁烯的系列对Co(Ⅱ)-烃键的增大位阻效应

T_d谱项的影响，从中可以看出，$^4T_1(^4P)$态为低对称性组分分裂，基态$^4A_2$跃迁到$^4A_1(^4P)$态是造成高能肩的原因；此外，在这种情况下，还可能看到两个$(T_d)^4T_1$态的简并度受到为一级低对称配位场提供的静态微扰的解除，相反，通常观察到的这些状态是动态John Teller微扰引起的分裂[17]（图示于图4-22右侧虚线）。因此，低对称性微扰的大小随甲基位阻在Co(Ⅱ)烃键上的增强的顺序而降低。

Co(Ⅱ)-A及其与烃类相互作用的例子业已表明，无论是Co(Ⅱ)离子"本身"还是与"其它分子"形成的配合物，都可由DRS数据推测钴离子的几何形状、能级和波函数，因此通过对光谱数据的正确解释也可推导出配合物的细节，例如吸附分子的取向和旋转自由度。最后，由于光学光谱对Co(Ⅱ)的局部环境十分灵敏，DRS探针足够精确，以致细微的位阻效应也颇为明显。

文献上报导了采用DRS研究过沸石交换的Cu(Ⅰ)[73]和Cu(Ⅱ)[73-74]的性质。Cu(Ⅰ)从液氨交换到Y型沸石上，425～625K，大气压下经H_2还原到Cu^0，如图4-23a上17000cm^{-1}附近金属铜吸收边的起始所示。当480K还原12h后，除17000cm^{-1}吸收边外，还在近红外区产生了一系列八个强而窄的谱带(图4-23b)，这些谱带并不由与键合氢有关的任何振动跃迁引起（因为键合氢也由氘还原产生），似乎是原子分散的、零价铜的光学跃迁造成的，之所以这样说是根据这些谱带的宽度、数目以及不可能是任何振动源而试探性地指定的，而它们（谱带）的宽度远小于任何声子展宽，数目又和激发组态$(3d^94s^2)^2D_{3/2,5/2}(3d^{10}4p)^2P_{3/2,1/2}$经受自旋轨道偶合与低对称性晶体场作用所产生的状态数相当。

Cu(Ⅱ)从水溶液交换到A型沸石或Y型沸石上，经690K脱

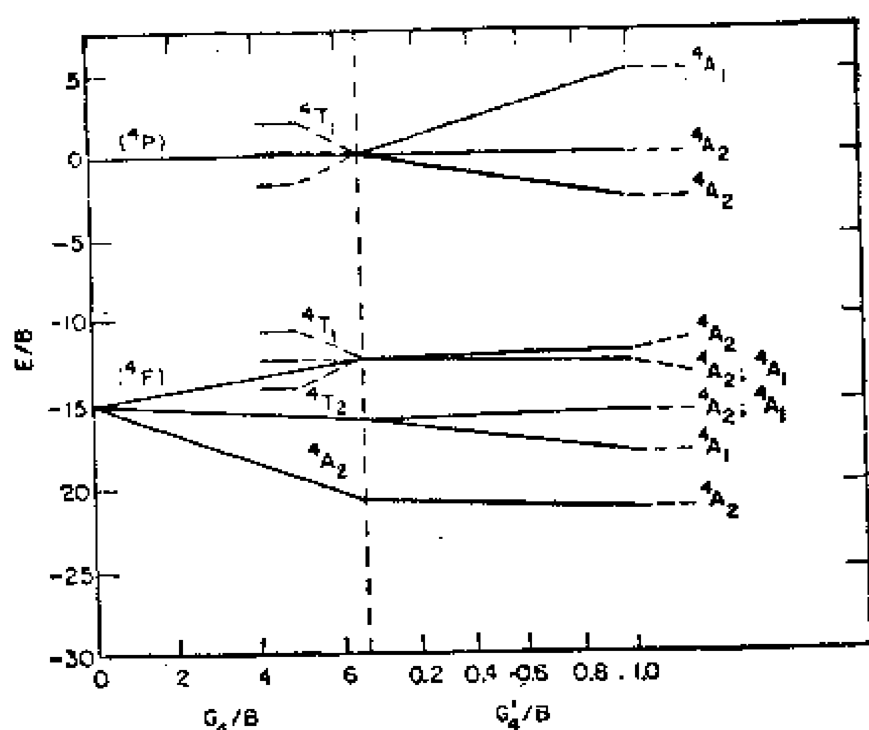


图 4-22 解除Co(Ⅱ)-A分子筛π-烃络合物的T_d简并度[70]

当一个烃分子与一三角状Co(Ⅱ)离子成键而形成假四面体络合物时，其简并的T_d能级受外加的低对称组分分裂，据此可以定量解释Co(Ⅱ)-A因吸收烃而引起的光谱变化。此低对称组分起因于烃络合物的几何形状，而该烃络合物则转换C═C双键为Co(Ⅱ)-烃轴

水，二者得到的光谱相同[73]，因此Cu(Ⅱ)离子在这两种沸石上必然占有相同对称性的位置。A型沸石只有一个位置能容纳Cu(Ⅱ)，那就是氧六员环，Y型沸石也有六员环，它提供了所谓SI′位置[16]，从光谱数据可以推测，无水Y型沸石中的Cu(Ⅱ)离子占据着这些位置。

Cu(Ⅱ)X型和Cu(Ⅱ)Y型沸石内，Cu(Ⅱ)氨配合物已用DRS作了鉴定[74]，两种沸石的无水形经氨饱和后的光谱行为相似，与$Cu(Ⅱ)(NH_3)_4$的光学光谱比较，表明沸石内有正方平面Cu(Ⅱ)配合物存在。DRS的上述应用证明，通过对所测得的光

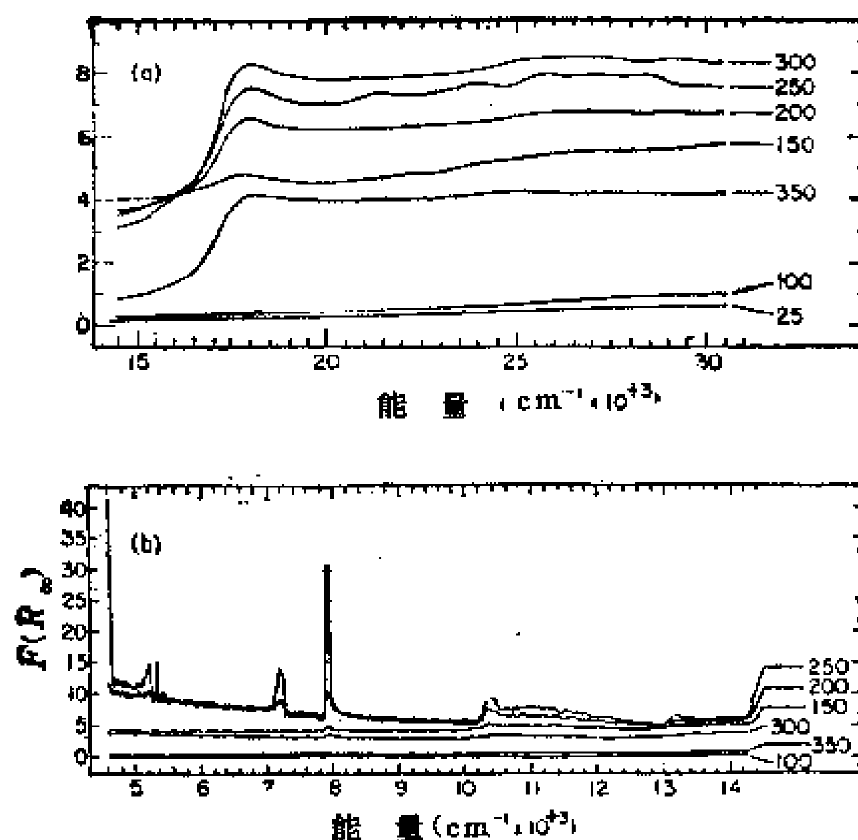


图 4-23 Cu(Ⅰ)交换的Y型沸石经还原后金属铜的吸收光谱[78]

相当高温下，1atm(1×10^5Pa)下H_2还原结果产生金属铜，可由其位于17000cm^{-1}附近的吸收辨认。按Cu(0)的离散窄谱所示，在一窄的还原温度区可还原生成原子分散的零价铜

学光谱进行逻辑研究并与存在于均相体系中的已知相似物种的光谱比较，能够确定相差甚异的化学实物的存在，例如金属铜、原子Cu(0)、C_{3v}Cu(Ⅱ)离子和沸石内正方平面配合物Cu(Ⅱ)$(NH_3)_4$。

红外振动光谱是多相催化研究中广泛使用的一种有效手段，这在本书的别处也可证实。诚然，红外光谱学应用普遍，但是常常忽略了一个重要振动区，即1～3μ能量范围。它之所以重要是因为含有许多小分子的谐波和组合谱带，被忽视则是

由于1～3μ的辐射易受压片样品（松散粉体更不待说）散射而常常使得透射几乎为零。然而，透射光谱失败的原因正好导致漫反射光谱取得成功，而且通过Klier等人对H_2O/SiO_2体系[19,60,61]的示范研究，现已表明近红外/DRS技术具有很大的潜力，值得广泛研究。

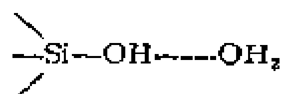
水有两条颇有意义的近红外谱带，普通以“$\nu+\delta$”和“2ν”分别表示$\nu_2+\nu_3$和$\nu_1+\nu_3$[75]，此外二氧化硅上的表面羟基在近红外区展示为-2ν谐波[76]，表4-2给出它们的谱带和相应位置。三类谱带之间分离很好，每一谱带对局部环境都有灵敏的反映，如水的$\nu+\delta$吸收所示。303～283K温度范围内水的$\nu+\delta$谱带位移21cm^{-1}，按照近红外区典型分辨率约1cm^{-1}的观点，对此应加以研究。

由近红外光谱可以得到吸附水的静态和动态两类信息：静态信息从最大谱带获取，带强度包含着氢键类型（给体和受体），吸附中心类型、吸附度和吸附形式（连续形或岛形）；动态信息由谱带形状获得，包含旋转自由度和局部分子势能的类型。

表 4-2

状态	模式	谱带中心(cm^{-1})
临界水	$\nu+\delta$	2591
303K水	$\nu+\delta$	5181
283K水	$\nu+\delta$	5160
273K冰	$\nu+\delta$	5051
303K水	2ν	6940
无硅醇水	2ν	7300

关于水和二氧化硅相互作用以及近红外/DRS技术在这个问题上的应用，最近已由Klier和Zettlemoyer[19]进行过述评，这里作一介绍。无水的无孔二氧化硅Hisil(匹兹堡PPG工业公司）表面上的自由硅醇基在7300cm⁻¹处有一最大谱带，低覆盖度时水的吸附使其位移100～150cm⁻¹，水（$\nu+\delta$）的谱带则在5300cm⁻¹。这两种现象表明吸附初期水结合到硅醇基的“氧下”，对硅醇频率的大微扰来自加合物中所包含的质子。



另一方面，如果水被吸附在氢下，因为氢键直接包含水的质子，会在$\nu+\delta$谱带上出现较大位移。这种情况的确不在Hisil上发生，但较大覆盖度下形成的水簇群内的氢键会引起出现低能量组分，后者会随水覆盖度的增大而对$\nu+\delta$谱带发生微扰。硅醇基饱和之前形成的这种簇群的推动力是水的液化能（44.1 kJ·mol⁻¹），超过水一硅加合物的生成热（16.8kJ·mol⁻¹），而初始硅醇加合物的形成起因于熵值。

采用近红外/DRS技术和$\nu+\delta$谱带形状的分析，还可研究吸附水相的结构、能量和动力学属性。Klier[61]对$\nu+\delta$的线形理论曾经作过讨论，得出的主要结论是$\nu+\delta$跃迁偶极的相关函数等于归一化谱带强度的傅里叶变换。跃迁偶极的相关函数描述了在某一任意时刻已知的偶极取向如何随时间衰减，因为跃迁偶极与水分子一起转动，所以它的相关函数带有关于转动扩散或该分子弛豫的信息。振动谱带的加宽，部分原因是水分子的转动运动，而该谱带中心周围的真实频率分布恰是该跃迁偶极矩平均运动的傅里叶变换[17]。对傅里叶逆变换技术用于氧化硅、云母、沸石上吸附水的近红外/DRS数据处理已有讨论

和详尽的评述[19,61]，但是应当指出，产生的动态信息（转动弛豫）时标为10^{-14}s，吸附水动态信息中出现的主要差异与吸附量和吸附剂表面性质有关。

傅里叶逆变换的用处，完全取决于"不受扰动的"线形。对于完全各向同性散射体来说，基于SKM减免函数的理论基础[30]，这种不失真是预料到的；但就分散在液体水中的二氧化硅，其$F(R_\infty)$与纯液体水吸收率的重合，则为不存在线性失真提供了有力的实验依据。

粉末状半导体，包括过渡金属氧化物、氧化锌，以及其它Ⅱ-Ⅵ族化合物，在多相催化的理论和实践方面都受到广泛的重视，DRS技术可以用来测量它们的带隙（E_g)(半导体材料正是在它们的这种带隙中实现其催化功能)，也就是说，极细而分散的粉末半导体物质（即或是可以购到的平晶或薄膜形材料也常不属于这种情况）会具有受到其分散的几何形状和吸附微扰的光学性质。

有些作者已经讨论过测量粉末半导体E_g的技术。因光E_g跃迁不十分尖陡，所以只观察光学（漫反射或透射）光谱不可能精确测得E_g值[56,57,78]。但是对于允许的带间跃迁，吸收系数由下式给出。

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2}/(h\nu) \tag{4-41}$$

于是有：

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 \propto h\nu - E_g \tag{4-42}$$

$[F(R_\infty)h\nu]^2$对$h\nu$作图得一直线，截距即为E_g。Karvaly和Hevesi[57]用式（4-42）对五氧化二钒粉末进行研究，他们报导$E_g=2.31$eV，此值与单晶的光学透射谱测得的$E_g^{\parallel}$和$E_g^{\perp}$平均值2.32eV非常吻合。Tandon和Gupta[56]报导他们用DRS测量了15种半导体粉末样品的E_g值；实验结果与其他技术的测量

值一致，一般相差为零点几个电子伏特。

4.6. 小　结

漫反射谱是一种确定的技术，实验条件容易保证，具有可靠的理论基础，在这样的条件下，$F(R_\infty)$ 与吸附系数 α 不相等，但有正比关系。DRS的实验技术十分简单，对现有分光光度计稍加改造，就很容易满足实验对现代化仪器的要求。可收集的光谱范围宽而且重要，能很好地建立起解释紫外、可见和近红外光谱的技术。

文　献

[1] Kortüm, G., "Reflectance Spectroscopy. Principles, Methods and Applications." Springer-Verlag, Berlin and New York, 1969.
[2] Wendlandt, W. W., and Hecht, H. G., "Reflectance Spectroscopy." Wiley (Interscience), New York, 1966.
[3] Wendlandt, W. W., ed., "Modern Aspects of Reflectance Spectroscopy." Plenum, New York, 1968.
[4] Frei, R. W., and MacNeil, J. D., "Diffuse Reflectance Spectroscopy in Environmental Problem Solving." CRC Press, Cleveland, Ohio, 1973.
[5] Hecht, H. G., *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A* **80**, 567 (1976).
[6] Hecht, H. G., *Anal. Chem.* **48**, 1775 (1976).
[7] Companion, A. L., *in* "Developments in Applied Spectroscopy" (E. N. Davies, ed.), p. 221. Plenum, New York, 1965.
[8] Simmons, E. L., *Appl. Opt.* **14**, 1380 (1975).
[9] Simmons, E. L., *Coord. Chem. Rev.* **14**, 181 (1974).
[10] Jones, C. E., and Klier, K., *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2**, 1 (1972).
[11] Frei, R. W., Frodyma, N. N., and Lieu, V. T., *Compr. Anal. Chem.* **4**, 263 (1975).
[12] Frei, R. W., *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A* **80**, 551 (1976).
[13] Klier, K., *Catal. Rev.* **1**, 207 (1967).
[14] Gilford Instrument Labs., Inc., 132 Artino St., Oberlin, Ohio, 44074, USA.
[15] Princeton Applied Research Corp., P.O. Box 2565, Princeton, New Jersey, 08540, USA.
[16] Kellerman, R., and Klier, K., *Surf. Defect Prop. Solids* **4**, 1 (1975).
[17] Klier, K., Hutta, P. J., and Kellerman, R., *ACS Symp. Ser.* **40**, 108 (1977).
[18] Hutta, P. J., Thesis, Lehigh Univ., Bethlehem, Pennsylvania, 1974.
[19] Klier, K., and Zettlemoyer, A. C., *J. Colloid Interface Sci.* **58**, 216 (1977).
[20] Born, M., and Wolf, E., "Principles of Optics." Pergamon, Oxford, 1970.
[21] Griffith, J. S., "The Theory of Transition Metal Ions." Cambridge Univ. Press, London and New York, 1964.

[22] Trinks, W., *Ann. Phys. (Leipzig)* **22**, 561 (1935).
[23] Van de Hulst, H. C., "Light Scattering by Small Particles," Wiley, New York, 1957; available from University Microfilms, Ann Arbor, Michigan.
[24] Ref. 1, p. 94 ff, and references therein.
[25] Chandrasekhar, S., "Radiative Transfer," Dover, New York, 1960.
[26] Kubelka, P., and Munk, F., *Z. Tech. Phys.* **12**, 593 (1931).
[27] Schuster, A., *Astrophys. J.* **21**, 1 (1905).
[28] Kubelka, P., *J. Opt. Soc. Am.* **38**, 448 (1948).
[29] Ref. 1, p. 108 and footnote 107.
[30] Klier, K., *J. Opt. Soc. Am.* **62**, 882 (1972).
[31] Mudgett, P. S., and Richards, L. W., *Appl. Opt.* **10**, 1485 (1971).
[32] Richards, L. W., *J. Paint Technol.* 42, 276 (1970).
[33] Mudgett, P. S., and Richards, L. W., *J. Colloid Interface Sci.* 39, 551 (1972).
[34] Delaney, M. E., *Sci. Prog. (London)* **47**, 459 (1959).
[35] Kreutzer, L. B., and Patel, C. K. N., *Science* **173**, 45 (1971).
[36] Rosencwaig, A., *Phys. Today* **28**, 23 (1975).
[37] Rosencwaig, A., *Anal. Chem.* **47**, 592A (1975).
[38] Rosencwaig, A., and Gersho, A., *J. Appl. Phys.* **47**, 64 (1976).
[39] Wetsel, C. C., and McDonald, F. A., *Appl. Phys. Lett.* **30**, 252 (1977).
[40] McClelland, J. F., and Kniseley, R. N., *Appl. Lett.* **28**, 467 (1976).
[41] McClelland, J. F., and Kniseley, R. N., *Appl. Opt.* **15**, 2967 (1976).
[42] Schatz, E. A., *in* "Modern Aspects of Reflectance Spectroscopy" (W. W. Wendlandt, ed.), p. 107, Plenum, New York, 1968.
[43] Erb, W., *Appl. Opt.* **14**, 493 (1975).
[44] Grum, F., and Luckey, G. W., *Appl. Opt.* 7, 2289 (1968).
[45] Gilmore, E. H., and Knide, R. H., *J. Opt. Soc. Am.* **42**, 481 (1957).
[46] Grum, F., and Saltzman, M., *Proc. Int. Comm. Illum., 18th, London* Pap. D-75-77 (1975).
[47] Adams, M. J., King, A. A., and Kirkbright, G. F., *Analyst* **101**, 73 (1976).
[48] Harshberger, W. R., and Robin, M. B., *Acc. Chem. Res.* **6**, 329 (1973).
[49] Available from Fayran Glass, 631 Sequoia Drive, Webster, New York, 14580, USA.
[50] Infrasil 1, Infrasil 2, and Suprasil-W are hydroxyl free quartzes manufactured by Amersil, Inc., 685 Ramsey Ave., Hillside, New Jersey 07205. Windows of these materials, of dimensions suitable for spectrophotometric use, are available from Dell Optics, 9226 Kennedy Boulevard, North Bergen, New Jersey 07047. Infrasil windows of 1 mm thickness have adequate transmission over the wavelength range 0.2 μ to 3.6 μ and are sufficiently strong to withstand evacuation in diameters up to at least 40 mm.
[51] Gorbics, S. G., Claffy, E. W., and Attix, F. H., *Rev. Sci. Instrum.* **42**, 1777 (1971).
[52] Frei, R. W., and Frodyma, N. N., *Anal. Chim. Acta* 32, 501 (1965).
[53] Available from chemical suppliers as EASTMAN 6080. See also Kodak Publication No. JJ-32.
[54] Eckerle, K. L., Venable, W. H., and Weidner, W. R., *Appl. Opt.* **15**, 703 (1976).
[55] DeWilde, W., Schoonheydt, R. A., and Uytterhoven, J. B., *ACS Symp. Ser.* **40**, 132 (1977).
[56] Tandon, S. P., and Gupta, J. P., *Phys. Status Solidi* **38**, 363 (1970).
[57] Karvaly, B., and Hevesi, I., *Z. Naturforsch, Teil A* **26**, 245 (1971).
[58] Zecchina, A., Garrone, E., Ghiotti, G., and Coluccia, S., *J. Phys. Chem.* 79, 966 (1975).
[59] Zecchina, A., Garrone, E., Ghiotti, G., and Coluccia, S., *J. Phys. Chem.* **79**, 972 (1975).
[60] Klier, K., Shen, J. H., and Zettlemoyer, A. C., *J. Phys. Chem.* **71**, 1458 (1973).
[61] Klier, K., *J. Chem. Phys.* **58**, 737 (1973).
[62] Takezawa, N., Miyahara, K., and Toyoshima, I., *J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ.* **19**,

56 (1971).
[63] Zecchina, A., Lokhouse, M. G., and Stone, F. S., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **71**, 1476 (1975).
[64] Lindberg, J. F., and Snyder, D. G., *Am. Mineral.* **57**, 485 (1972).
[65] Kortüm, G., and Grathwohl, M., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **72**, 500 (1968).
[66] Aalbersberg, W. I., Hoijtink, G. J., Mackor, E. L., and Weijland, W. P., *J. Chem. Soc.*, p. 3059 (1959).
[67] Kortüm, G., and Schlichenmaier, V., *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* **48**, 267 (1966).
[68] Barachevski, V. A., and Terenin, A. N., *Opt. Spectrosc. (USSR)* **17**, 161 (1964).
[69] Texter, J., Kellerman, R., and Klier, K., *Carbohydr. Res.* **41**, 191 (1975).
[70] Klier, K., Kellerman, R., and Hutta, P. J., *J. Chem. Phys.* **61**, 4224 (1974).
[71] Riley, P. E., and Seff, K., *Inorg. Chem.* **13**, 1355 (1974).
[72] Cotton, F. A., Goodgame, D. M. L., and Goodgame, M., *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4690 (1961).

[73] Texter, J., Strome, D. H., Herman, R. G., and Klier, K., *J. Phys. Chem.* **81**, 333 (1977).
[74] DeWilde, W., Schoonheydt, R. A., and Uytterhoeven, J. B., *ACS Symp. Ser.* **40**, 132 (1977).
[75] Landolt–Börstein, "Zahlenwerte and Funktionen," Part 2, Molekein 1, p. 333.00, 0000.
[76] Anderson, J. H., and Wickersheim, K. A., *Surf. Sci.* **2**, 252 (1964).
[77] Gordon, R. G., *J. Chem. Phys.* **43**, 1307 (1965).
[78] Fuchs, F. D., *Proc. R. Soc. London, Ser. B* 69 70 (1956).

第五章 穆斯堡尔谱

5.1. 引 言

1961年鲁道夫·穆斯堡尔（Rudolf Mössbauer）以其四年前的发明——束缚于固体的原子核会经受γ射线的无反冲发射和共振吸收[1,2]——而获得诺贝尔物理奖。此种共振的能量分辨率极高，核能级分离的量度可达$1/10^4$，精确度足以反映核与其周围电子环境的微弱作用，因此通过穆斯堡尔效应，核物理为固体的化学分析提供了一个有力的手段。

穆斯堡尔谱有四种特征参数，通过对它们的定性讨论可以很好地说明这一技术用于催化研究的潜力。第一是谱面积。定量分析谱面积需要对所讨论的固体有详尽的晶格动力学知识，但谱面积随催化剂处理或温度而变化的关系能够获得相对“有效的”德拜温度，即穆斯堡尔原子在固体基体中的键合刚度或强度的一种定性测量。例如，在催化剂研究中比较穆斯堡尔谱面积，表明Eu^{3+}[3]或Ru[4]与担体Al_2O_3间的作用强于与担体SiO_2间的作用。图$1\text{-}5_{c,d}$中Fe^{2+}-Y分子筛重新水合后其谱峰面积的减小，说明有结晶水存在时Fe^{2+}与分子筛骨架的键合大为减弱，因此Fe^{2+}确实是被交换的离子、而没有形成铁氧化物的小颗粒[5]。

谱峰面积反映穆斯堡尔效应出现的几率，核能级的位移和分裂则记录该核的环境性质。先前称为核的超精细作用的同质异能位移（IS）常由谱的矩心（质心）位置得到，它起因于吸

收体中穆斯堡尔原子核上的电子密度与辐射源中穆斯堡尔原子核上的电子密度的不同。当用同一辐射源比较一吸收体与另一吸收体的同质异能位移时，位移差表示该两吸收体核上的电子密度的差，换言之，化学键合的不同引起了两吸收体间的同质异能位移差。因此，借助于同质异能位移，穆斯堡尔效应能够探测到催化剂中穆斯堡尔原子的氧化态、共价性、配位数和配位基的种类。例如，利用穆斯堡尔效应可以指明，经 $Eu(NO_3)_3$ 溶液浸渍后的氧化铝在413K干燥后得到的表面配合物远不是 $Eu(NO_3)_3$，而是一种羟基氧化物[3]。同质异能位移在证明催化剂担体上形成铂和钯合金小颗粒子或簇团方面也是颇为重要的，后面将详加讨论[7-10]。

核的超精细作用也指出绕核电荷分布的对称性。当电子分布的对称性低于立方对称时，就会因存在电场梯度与非球形核的作用而产生电四极分裂。^{57}Fe 的场合下，这种作用产生一双峰而不是单峰。穆斯堡尔谱以及谱峰之间四极分裂（QS）的大小可检测核环境与立方对称性的偏离。催化研究中，利用这一参数，已经从找出了混合氧化物中铁的四极分裂与其丙烯氨氧化催化活性的对应关系[11]变化，发展到通过吸附后四极分裂与同质异能位移二者的变化来指示气—固表面的作用[12]。同时，这些参数特别有助于区分催化剂中穆斯堡尔原子的不同化学态。回顾 Fe^{2+}—Y分子筛研究的例子，由脱水后得到的谱图1-5，可以看到，显示出两个四极双峰，里面一对峰的左峰是较大的外面一对左峰上的一肩，比较各种铁氧化物谱峰的IS值和QS值，说明外面的峰是典型八面体的或与氧离子有更高配位的 Fe^{2+}，里面的峰则是四面体的或更低配位的 Fe^{2+}。用象甲醇之类的蒸气分别进行吸附试验，发现它扰动里面的峰而不扰动外面的峰，这表明吸附气体更易于进入到低配位数的位

置[13]。此外，把谱1-5b和1-5a的同质异能位移（质心）的变化加以比较，清楚地显示出在O_2中加热Fe^{2+}—Y时铁被氧化为Fe^{3+}；谱图1-5c则指出氧化作用完全是可逆的。

最后，将要研究的超精细作用是发生磁偶极子分裂。如果未偶电子自旋在一微晶中是定向磁化的、或者由于弛豫时间慢而被暂时“冻结”在空间某一特定位置，则在核处便产生一有效的磁场。该磁场与核磁矩间的作用可完全分裂核能级，因此对于铁，就导致产生一表征核处磁场大小的六线谱。由于穆斯堡尔效应指示铁及大部铁合金的铁磁有序化和通常氧化物中的反铁磁有序化，所以磁偶极子分裂对于催化剂的物相、组成和结构分析是十分有用的。例如，Topsφe和Boudart[14]曾在含助剂Cr的Fe_3O_4水煤气转换催化剂中加入5（原子的）%Pb，对其所引起的作用进行过详细分析。他们指出，铅以Pb^{4+}进入四面体位置，结果引起其结构由反尖晶石变为正尖晶石。固体中磁有序化对体积和温度的依赖关系，也使穆斯堡尔效应对于磁有序化的物相颗粒大小有一定的灵敏度，这将在后面讨论。

因此，通过谱峰面积和三种核超精细作用，穆斯堡尔效应能够探测键、电荷分布与对称性的细节，以及催化剂中穆斯堡尔原子周围的磁有序化性质。这一手段在催化研究中的应用程度受到若干实验考虑的限制。在常用的透射几何结构实验装置中，吸收体样品必须厚到足以产生可检测的信号，但不能厚到谱线宽化而遮掩了频谱的细节。对^{57}Fe来说，合适的样品厚度约为10^{18}atom/cm^2。因为固体的面密度约10^{15}atom/cm^2，所以典型的穆斯堡尔实验不能探测单晶表面或金属箔表面的化学，但在研究负载催化剂时用穆斯堡尔实验测量体相性质可能是一个优点。这是因为γ射线穿经整个固体，“观察”深藏在

孔中的穆斯堡尔原子，犹如“观察”担体颗粒外部一样容易，而且当负载催化剂中的活性组分呈高分散状（即表面原子对总原子的比高时），该催化剂中活性组分的穆斯堡尔效应便可反映其表面化学性质。γ射线的高贯穿能力（相对说）也意味着围绕样品的气体不会产生有害影响。由于某些同位素在温度高于1000K时仍可检测其穆斯堡尔效应，所以这一技术为高分散的负载催化剂在反应条件下原位试验其表面化学，提供了令人振奋的可能性。收集穆斯堡尔频谱信息所需的平均时间约6h，但若可能进行某些瞬时应答实验，则可把时间缩短到几分钟。

作为一种催化研究手段，此种技术应用的最严重限制是缺少能够方便检测穆斯堡尔效应的同位素。对于催化剂的高温实验来说，^{119}Sn、^{151}Eu、尤其是^{57}Fe最为引人注目，对于原位研究、除去唯一适用的穆斯堡尔原子外，最好选用^{57}Fe。其它同位素，如象Sb、Tc、Au、Ir、Ru等需要液氮或液氦温度，但也已用来作催化剂的重要化学表征。因此，穆斯堡尔谱对各种催化剂研究虽不都适宜，但可直接应用于多数重要催化剂体系，并可用象^{57}Fe这类穆斯堡尔原子探测掺入催化剂中的添加物质[20]。

以下各节将顺序集中讨论穆斯堡尔效应的指导理论及其化学参数，获得催化剂穆斯堡尔谱的仪器设备、限制、实验对策，最后挑选一些应用实例加以讨论。从中可以展示穆斯堡尔谱有助于解决一些最重要的催化问题。参考资料有多种来源。穆斯堡尔效应资料索引（Mössbauer Effect Data Index）内容收集全面，对于编写各种有关穆斯堡尔谱的课题所需要的参考文献使用方便；美国分析化学（Analytical Chemistry）上已发表了简要的文献综述[17]，每年一次的穆斯堡尔谱学讨

论会会议文集亦以“穆斯堡尔效应方法论（Mössbauer Effect Methodology）系列集”[18]名义出版；专门针对催化剂研究的述评[19-24]已有多篇，其中以Dumesic和Topsφe[25]的文章为最新且全面，应给予注意。如若需要进一步的介绍和理论性的情报，最好参阅几本有关这一学科内容的优秀专著[26-29]。

5.2. 理　论

5.2.1. 穆斯堡尔效应

从某种意义上来说，关于穆斯堡尔理论最引人兴趣的问题是究竟为什么会出现这种效应？大家知道，若要产生能量共振吸收，就必须有一能量源和一吸收体。作为一个特例，在一要研究的样品中选定^{57}Fe核为吸收体，这些核处于基态，即与这些核之间的各种作用相匹配的最低允许量子态。^{57}Fe核在吸收了约和跃迁能量相当的γ射线光量子后，可以跃迁到能量高于基态14.4keV的第一激发态，放射性母体（在此情况下的^{57}Co）则衰变产生γ射线光量子，使^{57}Fe变为激发态，接着又衰变到基态而发射一内转换电子、或发射出预期为14.4keV的γ射线。发射的、或吸收所需的光量子能量范围由激发态的寿命和海森堡测不准原理决定。更确切地说[30]，发射或吸收的谱线具有洛沦兹型（Lorentzian）或布瑞特—魏奈型（Breit-Wigner），谱线的强度$I(E)$是能量E的函数，由下式给出：

$$I(E)=\frac{(\text{常数})\Gamma}{2\pi}\cdot\frac{1}{(E-E_0)+(\Gamma/2)^2} \qquad (5\text{-}1)$$

式中Γ是该谱线的半高宽，^{57}Fe的Γ等于4.7×10^{-12}keV。我们在观察研究共振时出现的问题如同来福枪射出的子弹一样，就是由于γ射线的发射引起静止的自由核受到反冲。依据动量和

能量守恒方程，因为存在此反冲、γ射线的能量E不等于核跃迁能量E_0，而等于$E_0 - E_R$[26]，反冲能量E_R由方程（5-2）得到：

$$E_R = E^2/(2mc^2) \qquad (5\text{-}2)$$

式中的m是核的质量，c是光速，对于^{57}Fe其$E_R = 2\times10^{-6}$keV。因此由静止的自由核发射的γ射线能量，约比E_0低近10^6线宽；同理，静止的自由核共振吸收所需γ射线的能量则比E_0高约10^6线宽。如图5-1所示，具有充分能量而可引起共振吸收的发射γ射线的几率，在此状态下基本为零。气体蕴含有随机热速度，由于多普勒增宽$2(E_RkT)^{1/2}$而加宽发射线和吸收线[25]，但是因为峰高随峰宽增大而减小，所以出现的吸收几率依然很低。

穆斯堡尔的发现本质上是束缚于固体上的核会进行无反冲发射和吸收。此种现象可以从经典理论得到部分理解。按照经典概念把束缚于固体的原子类比于周围有砂袋的来福枪，因此如果是前者的情况，反冲动量E/c传递给了整个固体；对于后者则传递给了砂袋，所以方程（5-2）中的m增大为固体的质量M，E_R逼近于零。一个人从一只小船往船坞上跳的情况或许是一种更为生动的比喻：如若小船是自由浮动的，跳的终态多半是人落入水中，空小船则迅速运动而离开船坞，但若小船被冻嵌在冰湖之中，则人跳跃成功的几率就大为增多。

反冲动量必定要传递给大的质量这种经典概念是确实无疑的。但是，穆斯堡尔效应的完满解释则必须使用量子力学。固体中振动能量子称为声子，对于无反冲的γ射线的发射和吸收来说，固体的终态必然等于其始态，换言之，内能保持恒定、既不产生声子也不消灭声子。对爱因斯坦固体来说，这类现象的出现很容易想像，因为在爱因斯坦固体中，振动能级的间隔

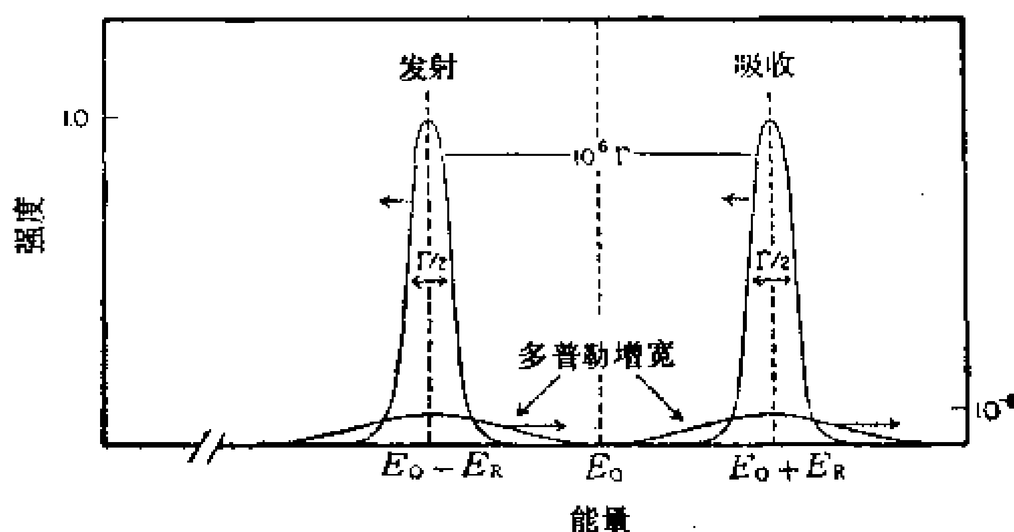


图 5-1 自由核的发射强度与吸收强度

(Γ/2未标度，多普勒线宽强度比例绘示于正面)

是均匀的，并且只允许存在一个能量为$\hbar\omega_E$的声子，如果$\hbar\omega_E$大于E_R，则半经典的晶格不可能接受能量E_R，全部发射和吸收都将无反冲。实际上，量子力学的处理[31]证明，如若晶格处于其基振动态，则无反冲的几率 f 由方程（5-3）得到：

$$f=\exp(-E_R/\hbar\omega_E) \tag{5-3}$$

有关这个问题的更为通用的方程[28]指出，f 就是通常所说的无反冲分数或朗柏—穆斯堡尔因子（Lamb-Mössbauer factor），写为：

$$f=\exp[-\langle X^2\rangle E_0^2/(\hbar c)^2] \tag{5-4}$$

式中$\langle X^2\rangle$是穆斯堡尔原子的均方位移。

量子力学方程式（对大量事件求平均值）的一个重要特点是固体依然具有经典的反冲能E_R，由于原子的振动运动，对于发射或吸收的能量分布宽度依然显示多普勒增宽[32]。量子化的重要结果是：反冲动量传递给整个固体，而该固体内能仍保

持不变的发射或吸收现象的几率虽则是有限的，但却是存在的，而且有时也是不小的。此种无反冲过程的发生几率，常常定性地和穆斯堡尔原子与晶格的键合强度有关。这种键合对原子与晶格振动偶联起来是必要的，但应记住：就解释穆斯堡尔效应来说，应该更多考虑的是固体的内能态频谱的性质，而不是穆斯堡尔原子与固体中其余部分的锚合。

当用德拜模型逼近固体的声谱时，所得无反冲分数的表达式为：

$$f=\exp\left\{\frac{-6E_R}{k\theta_D}\left[\frac{1}{4}+\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2\int_0^{\theta_D/T}\frac{\chi d\chi}{e^x-1}\right]\right\} \tag{5-5}$$

式中θ_D为德拜温度，它是声谱截止频率的特征。在高温和低温条件下，此表达式可以简化为：

$$f(T\geqslant\theta_{D/2})=\exp\left[\frac{-3E_0^2(T/\theta_D)}{mc^2k\theta_D}\right] \tag{5-6}$$

$$f(T\to0)=\exp\left[\frac{-3E_0^2}{4mc^2k\theta_D}\right] \tag{5-7}$$

f 随 T 增高而下降是$\langle\chi^2\rangle$随 T 增高的直接结果，但也可通过此时固体不再在零点振动态而是在固体所能达到的激发终态数的增大来加以理解[32]。f 的方程式表明：存在 $-E_0$ 的实际上限，约100keV，而且当E_0较高或θ_D较低时，必须达到可测得 f 值的低温，使得适合于一般穆斯堡尔研究的元素数目受到限制。因为相对而言，只有少数几个同位素具有可在室温和高于室温条件下给出可测的 f 值的低能激发态。

5.2.2. 穆斯堡尔谱

常规穆斯堡尔谱，由辐射源发射的 γ 射线穿经吸收体而达

探测器。对辐射源（或吸收体）施加一小的速度 v，使 γ 射线能量按 VE_0/c 变动，以计数速率对速度（能量）作图，记录频谱。吸收体的厚度在测定透射谱的性质时起着关键作用，如果吸收体太薄，则欲测 γ 射线吸收的几率太低，以至测量不出来。提高吸收体的厚度，则从辐射的洛伦兹能量分布中心来的择优吸收会增大 γ 射线分布的有效宽度，因而加宽透射谱；继续提高样品厚度导至吸收饱和。不可能得到谱线形状与厚度之间的一般函数表达式，但数值计算表明[33]：若辐射源和吸收体的折合厚度小于10时，谱线呈宽化的洛沦兹形。通常，辐射源的折合厚度近于零。当吸收体折合厚度 T_A 以下式表示：

$$T_A = f_A n_A a_A \sigma_0 t = f_A N \sigma_0 m_A / S \tag{5-8}$$

共振横截面 σ_0 等于：

$$\sigma_0 = \frac{\lambda^2 \cdot 2I_e + 1}{2\pi \cdot 2I_g + 1} \cdot \frac{1}{1 + \alpha}$$

并且 σ_0 很小，同时发射线宽和吸收线宽皆等于 Γ，则谱线呈洛沦兹形，其半高宽等于 2Γ。上式及式（5-8）中的 f_A 是无反冲分数，n_A 是样品中穆斯堡尔元素的数量密度（单位体积中该元素的摩尔数），a_A 是穆斯堡尔同位素相对丰度，t 是厚度，N 是亚佛加德罗常数，m_A 是吸收体中穆斯堡尔同位素的摩尔数，S 是吸收体的面积，I_e 是激发态核自旋，I_g 是基态核自旋，α 是内转换系数（即由原子的电子发射引起的受激核的衰变几率与由 γ 射线发射引起的受激核的衰变几率之比），λ 是 γ 辐射波长。

虽然原则上讲，从谱线中提取的 f 值可给出有关晶格动力学的信息，但是测量无反冲分数的绝对值必须格外细心。而且通常对于催化剂来说也无需去作，原因是它们的晶格动力学难

表 5-1 由穆斯堡尔数据得到的德拜温度θ_D

样品		处理(°C)		θ_D (K)
10.5	Eu/SiO_2	E真空	25	208
10.5	Eu/SiO_2	E真空	420	373
5.5	Eu/Al_2O_3	E真空	25	223
5.5	Eu/Al_2O_3	E真空	420	515
27	Eu/Al_2O_3	E真空	420	272
	Eu_2O_3	—		189
	SiO_2	—		470
	Al_2O_3	—		495

以模型化。然而，f_A的相对值是有用的，最好从谱峰面积得出。对极薄吸收体，谱峰面积正比于$f_S\cdot f_A$；但当吸收体有一定的厚度时，f_A也可由谱峰面积求出[34]。如上所述，谱峰面积取决于f_A，f_A又取决于固体声谱，是造成Fe^{2+}—Y分子筛水合时峰面积减小的原因（图1-5d）。表5-1提供的数据对由谱峰面积与温度的依赖关系得到的催化剂晶格特性，作了略微定量的比较[3]。由室温和77 K时所得^{151}Eu的穆斯堡尔谱计算出德拜温度θ_D。虽然几乎不相信能得到绝对值，但数据清楚地表明，催化剂脱水后Eu^{3+}与载体晶格的耦合变得更紧，此外，Eu^{3+}与SiO_2的结合明显弱于与Al_2O_3的结合，因为其θ_D靠近Eu_2O_3，所以在$^{27}Eu/Al_2O_3$样品中也显示出生成了大颗粒Eu_2O_3。

5.2.3. 核超精细作用

一谱线的位置可在其线宽的一小部分内确定，因此，线宽与总能量之比规定着穆斯堡尔谱的分辨率。因为穆斯堡尔的发现，^{57}Fe的$\Gamma/E_0=3\times10^{-13}$，意味着现在能够极其精确地测量核能级的分离，因此，由绕核的电子、晶体场、磁场对这些核

造成的微扰得以反映出来。此种作用中的每一种都受到一种核参数和一种电子参数的制约，关于催化剂的实验研究集中在反映催化剂化学的一种电子参数上，但是必须切记：因为测量在核上进行，而化学涉及的是价电子，所以应当仔细考虑化学信息是以什么样的方式反映在核上。

核的第一级超精细作用称为电单极作用，它在测量参数中称为同质异能位移。如果辐射源的核是一个点，则原子中电子与正电荷之间的库仑引力作用将决定该系统的能量，如图5-2左下所示；核实际不是一个点，它具有小而有限的体积。核外诸电子受到相同引力势的作用，和点核情况一样，正比于$1/r$；但对于核体积内的电子密度、引力势则较小。考虑到有限核体积引起的系统能量轻微增加的情况示于图5-2。这种位移量取决于核半径（即引力势必须作校正的半径）和核体积内的电子密度。作为一级近似，设电子密度在该区域为常数、并且等于$\Sigma_S|\psi(0)|^2$，下标注角S表示对整个辐射源波函数范围内求和。当核处于受激态时，$\Sigma_S|\psi(0)|^2$相同，但核体积可能改变。图5-2 ^{57}Fe的受激态体积比基态体积小。由于基态能级和受激态能级的移动值不同，所以发射的γ射线能量等于E'。

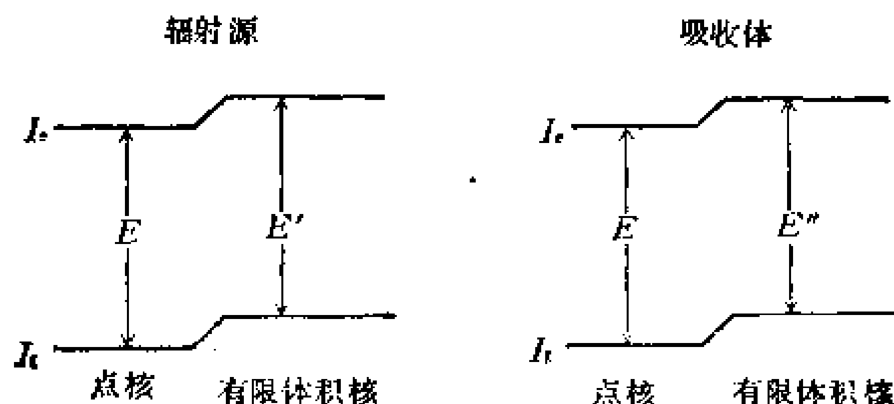


图 5-2　同质异能位移

因为是核的属性，所以在某一辐射情况下吸收体中基态核体积与受激态核体积相同；但若辐射源和吸收体是不同的化学物质，则$\Sigma_A|\psi(0)|^2$不同于该辐射源的加和，此时吸收的共振能应当是E''而不是E'。为使E'与E''‥起而满足最大共振所需的小能量称为同质异能位移（IS），写为：

$$IS=\left\{\frac{4\pi Ze^2R_e^2}{5E}\right\}\frac{\Delta R}{R}\left[\Sigma_A|\psi(0)|^2-\Sigma_S|\psi(0)|^2\right]$$

（5-9）

式中Z是原子序数，e是电子电荷，R是平均核半径$(R_e+R_g)/2$，E是跃迁能量，$\Delta R=R_e-R_g$。方程（5-9）中的第一括弧项是一常数，对一给定原子核可借助关系式$R=1.2\times A^{1/3}\times10^{-13}$cm算出（其中$A$是核子数目）。第二项是某一核的基态和受激态之间体积差的特征参数。为比较核理论起见，核物理学家和核化学家探寻了这一参数，但多数情况下$\Delta R/R$不能可靠地求出，在化学反应中取作一个校正因子。第三项代表对IS的化学贡献。化学键对$\Sigma_A|\psi(0)|^2$具有直接和间接两种影响，s电子和相对论的$p_{1/2}$电子能以一有限几率在核上出现，因此对$\Sigma_A|\psi(0)|^2$有一直接贡献。尽管d、f电子和其余的p电子在核上的密度为零，但在该核与这些电子的径向最大值之间确实存在着有限的密度，因而屏蔽s电子。铁和铕可为这种屏蔽效应提供很好的例子。Fe^{2+}电子结构是$(Ar)3s^23p^63d^6$，Fe^{3+}的电子结构是$(Ar)3s^23p^63d^5$，相比少一个$3d$电子。此$3d$屏蔽（电子）的减少，增大了s电子在核上的密度，又因为铁的$\Delta R/R$为负值，所以产生的Fe^{3+}的IS比Fe^{2+}的IS值要低。对于高自旋的铁离子来说，此位移从0.5变到1.0mm/s，或线宽从2变到4。Eu^{3+}比Eu^{2+}多丢失一个$4f$电子，因为^{151}Eu的$\Delta R/R>0$，所以

Eu^{3+}的IS比Eu^{2+}高，位移从10 到 15mm/s（或线宽从3到5）。当然，IS对化学变化的灵敏度取决于$\Delta R/R$的大小。遗憾的是对于催化反应来说，因^{195}Pt的$\Delta R/R$很小，以至几乎从这一同位素的IS研究得不到化学信息；但是^{57}Fe、^{119}Sn、^{151}Eu、^{99}Ru、^{191}Ir、^{197}Au、^{121}Sb、^{129}I和其它同位素显示出足够的灵敏度，可以进行比氧化态更为详细的研究。上述各同位素的IS随阴离子配位数和在金属中的合金组成而变化。

虽然在多数情况下能简单明了的确定氧化态，但解释小的同质异能位移是困难的。例如^{57}Fe的情况，化学键的共价性增强，使4s、及3d和4p电子密度加在价壳层，因为4s电子增大$|\psi(0)|^2$，而3d和4p电子则减少$|\psi(0)|^2$，因此化学效应被部分抵销[36]。此外，配位数一定时，如若键长降低，则穆斯堡尔原子$|ns\rangle$轨道和其配位基的成键轨道之间的重叠，引起$|ns\rangle$轨道移动而靠近核，因此增大$|\psi(0)|^2$[37,38]。本质上说，这一位移是泡利不相容原理造成的结果。对金属和合金，不仅由于s电子与其它电子掺和，而且因为穆斯堡尔效应的“采样”取的是局部电子密度，而能带结构计算强调的则是协同性质，因而使这一位移的解释复杂化[39]。由于这些复杂性，单从IS进行化学课题的研究非常困难，但是当和诸如X射线衍射结构分析、或X光电子能谱的电荷跃迁[40]等信息结合起来，则可从IS推论的轨道集居而得到详尽的化学情报。

下面将会进一步看到复杂频谱与温度的关系有时能助益于解释。虽然按照方程（5-9）的定义，IS随温度的变化是次要的，但二级多普勒位移及其温度变化对IS的贡献尚须加以考虑。发生穆斯堡尔效应的讨论表明：即使穆斯堡尔原子在晶格中是振动的，不伴有与晶格能量交换的γ射线，仍然存在一定几率的发射或吸收，它取决于$\langle x^2\rangle$。但是由于$\langle v^2\rangle$，存在一种对发

射和吸收过程的附加高次效应[41]。发射过程中γ射线从核移去的能量E相应于核质量亏损$\Delta m=E/c^2$。因为固体是作为一个整体而接收反冲动量的，所以与原子的热振动有关的动量p不变。因此核质量的减少引起振动原子的速度略有增高，而振动原子本身的动能也增大。为使能量守恒，增大的动能必由发射的γ射线能量降低来补充，因为：

$$\Delta E_{动}=\frac{\frac{1}{2}p^2}{m-\Delta m}-\frac{1}{2}\frac{p^2}{m}\cong\frac{1}{2}p^2\frac{\Delta m}{m}=\frac{1}{2}E\frac{\langle v^2\rangle}{c^2} \tag{5-10}$$

所以，发射的γ射线能量降低量为$\frac{1}{2}E\frac{\langle v^2\rangle}{c^2}$。对于吸收来说，由于核质量增大，使得振动动能降低，因此，依据能量守恒要求，用一能量为$E-\frac{1}{2}E\frac{\langle v^2\rangle}{c^2}$的$\gamma$射线可以实现共振吸收。当辐射源和吸收体化学上等同，且在同温度条件下时，$\langle v^2\rangle$不影响IS；但当辐射源与吸收体（或同一辐射源与一些吸收体）的化学态或温度有差异时，则有一二级多普勒位移ΔE_{SODS}贡献于所测的同质异能位移。此二级多普勒位移与温度的依赖关系服从$\langle v^2\rangle$与温度的依赖关系，即与晶格比热c_l、或象德拜温度θ_D这样的参数有以下的定量关系：

$$\Delta E_{SODS}=-[Ec_l/(2M_A\cdot c^2)]\Delta T \tag{5-11}$$

式中M_A是穆斯堡尔原子的原子量，高温条件下$c_l\to 3R$，二级多普勒位移仅决定于穆斯堡尔同位素的质量，而和该穆斯堡尔同位素在其中被键合的特定固体无关[42]。催化剂研究中因为通常表面上的θ_D，而使$\langle v^2\rangle$大大降低，所以ΔE_{SODS}可对表面原子与体相原子间的位移作一贡献[43]。

在继续进行下一个较高级的核超精作用讨论之前，简述一

些有关同质异能位移测量的注意事项。单极共振线的位移由其位置确定，即由方程（5-12）中的v_0确定。方程（5-12）为：

$$I(v)=1-\frac{D}{1+\left[\frac{v-v_0}{(\Gamma/2)}\right]^2} \qquad (5\text{-}12)$$

式中D是最大吸收，参数v_0可作为透射最小时的速度，容易测定。当共振线为下面讨论的作用分裂时、IS最好由合适的平均峰位确定；然而对于部分分解的频谱，厚度影响、晶体的择优取向、以及晶体中各向异性振动全都会使峰位的确定复杂化[42]。不存在后两种复杂化因素时，^{57}Fe的IS由频谱的矩心（第一矩）得到；但是因为这些复杂化因素、必须谨慎采用矩心来确定IS。

下一个较高级的核超精细作用称为电四极作用。在穆斯堡尔谱中产生四极分裂（QS）。为了理解对这种作用的核贡献，我们必须更严密地考察核状态的性质。每一核能级皆可用自旋量子数I表征，而且角动量的z分量也是量子化的，所以自旋为I的每一能级具有$2I+1$个亚能态，用量子数m标示，其范围是由$+I$到$-I$。由于m表示自旋矢量I的取向，因而也意味着核本身的取向。此外，$I>\frac{1}{2}$时，核不再是圆球形，而为由核的四极矩Q表征的椭球形。非球形核与电场梯度之间的作用可用图5-3的$I=\frac{3}{2}$态说明。Q为正值时，核呈橄榄球形；$m=\pm\frac{3}{2}$态时，核更靠近z轴，因此它与z轴上的负电荷具有很强的作用，使其能量低于$m=\pm1/2$亚能态。因为作用的对称性使具有不同$|m|$的亚能态分裂，但保留$\pm m$态简

并。一般说，电场梯度张量（EFG）是对称的，其各分量等于电势的二级微商，因此总有可能选择一个对角化的EFG主轴系统[44]。此外，拉普拉斯方程要求此张量的迹为零，仅须保留两个描述EFG的独立参数。按惯例选好坐标系，以使 $|V_{zz}| \geqslant |V_{yy}| \geqslant |V_{xx}|$。常常把电场梯度张量的主分量标注为 q，第二个参数被定义为非对称参量 η。

$$\eta=(V_{xx}-V_{yy})/V_{zz} \qquad 0 \leqslant \eta \leqslant 1 \tag{5-13}$$

在图5-3示例中，$q=-4e/a^3$、$\eta=0$。描述EFG与核四极矩间作用的哈密顿算符为：

$$\hat{H}=\frac{eqQ}{4I(2I-1)}\left[3m^2-I(I+1)+\frac{\eta}{2}(I_+^2+I_-^2)\right] \tag{5-14}$$

式中 I_+ 和 I_- 分别是升高算符和下降算符。当 ^{57}Fe 处于受激态时，$I=\frac{3}{2}$。图5-3所示能级位移由下式得到：

$$\begin{aligned}\Delta E&=\frac{eqQ}{4I(2I-1)}\left[3m^2-I(I+1)\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)\right]^{1/2}\\&=\frac{eqQ}{12}\left(3m^2-\frac{15}{4}\right)\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}\end{aligned} \tag{5-15}$$

因为 ^{57}Fe 和其它多数穆斯堡尔同位素的偶极子选择定律是 $\Delta m=0$，± 1，允许从 $I=\frac{1}{2}$ 基态跃迁到 $m=\pm\frac{1}{2}$ 或 $m=\pm\frac{3}{2}$ 的激发态，所以当吸收体存在电四极作用时单线辐射源便产生一个两线谱，此两线的分离即被称为四极分裂，由下式表达：

$$QS=(eqQ/2)(1+\eta^2/3)^{1/2} \tag{5-16}$$

方程（5-15）表明，尽管通过外磁场可以确定 q 的符号，但QS却与 q 的符号无关[45,46]，而且 ^{57}Fe 的QS区分不出 q 和 η。若存在轴

对称、$\eta=0$，则QS正比于q，但即便是$\eta=1$时它对QS的贡献也仅只是一个1.15的因子。当核的自旋状态较高时，四极分裂使谱有更多的谱线，并可得到η及q的符号和大小[47]。^{151}Eu 和 ^{121}Sb 的$I_g=\frac{5}{2}$、$I_e=\frac{7}{2}$跃迁中出现的八条重叠谱线便属于这种情况。

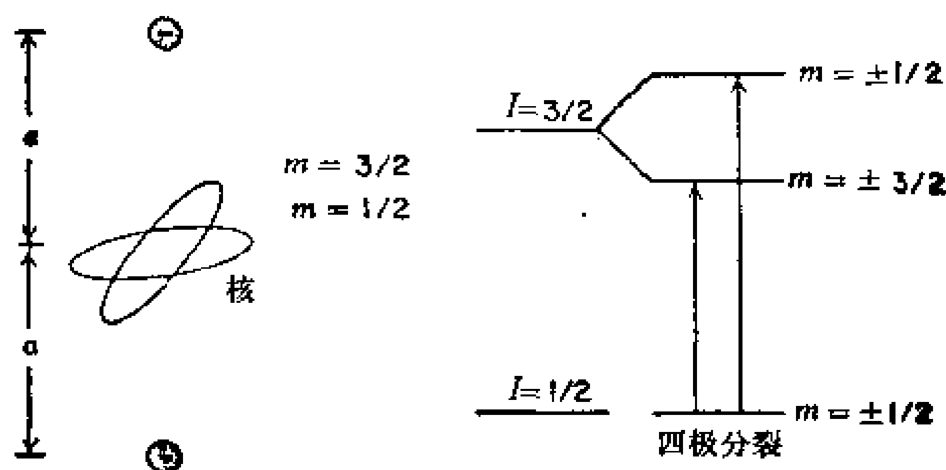


图 5-3 四极分裂

虽然上述所得信息可以预测穆斯堡尔谱的谱线分裂和谱线数目，但谱形则由谱线的相对强度决定。对某一特定的跃迁来说，谱线强度正比于合适的Clebsch-Gordan系数（一角度相关因子）的平方和f。^{57}Fe的四极分裂情况下，两谱线的强度比为：

$$\frac{I_{|1/2|\to|3/2|}}{I_{|1/2|\to|1/2|}}=\frac{1+\cos^2\theta}{\frac{2}{3}+\sin^2\theta} \tag{5-17}$$

式中θ是电场梯度张量EFG的主轴与γ射线辐射方向之间的夹角，并假定f和角度无关[48]。若吸收体为一单晶，则其四极双

峰的强度比依 q 的符号而可能在0.6和 3 或0.33和 1.67 之间变动。相对强度与角度的相关性有助于结构分析，但是如果粉末样品中晶粒由于挤压成型而有择优取向的话，也会引起四极双峰产生一种不希望有的不对称性[49,50]。因为粉末样品相对于 γ 射线方向的取向变化会改变此不对称性，所以，这种情况在实验上容易鉴别。由于晶粒的随机取向，在整个 θ 范围的平均强度为：

$$\frac{\int_0^\pi (1+\cos^2\theta)\sin\theta d\theta}{\int_0^\pi \left(\frac{2}{3}+\sin^2\theta\right)\sin\theta d\theta}=1 \tag{5-18}$$

因而可以预料到一个含铁粉末样品的四极分裂谱应是一对称双峰，即两峰面积相等。除择优取向外，还有两种效应会使双峰强度比偏离。如果无反冲分数取决于 θ，则对于固体各向异性振动的情况（$\langle x^2\rangle\neq\langle z^2\rangle$），四极双峰的强度比为：

$$\frac{\int_0^\pi f(\theta)(1+\cos^2\theta)\sin\theta d\theta}{\int_0^\pi f(\theta)\left(\frac{2}{3}+\sin^2\theta\right)\sin\theta d\theta}=R(\langle z^2\rangle-\langle x^2\rangle) \tag{5-19}$$

式中 $R(\langle z^2\rangle-\langle x^2\rangle)$ 在一般情况下不等于 1 。四极双峰的这种不对称性起因于被称之为Goldanskii-Karyagin 效应，在更高温度下此种效应愈益明显，但在薄吸收体限内并不影响双峰两部分的相对线宽。因为可以预料到平行于表平面的表面原子的振动不同于垂直于表平面的表面原子振动，所以 Goldanskii-Karyagin 效应对催化剂研究特别重要[51,52]。引起四极双峰不对称性的另一效应是慢的电子自旋弛豫，这将在磁偶极分裂部

分讨论。

设已知核对电四极作用的贡献为Q，则QS便变成q的一种量度，或者q和η的一种组合量度。EFG的这些分量在核处测得，但其中包含有涉及价电子轨道集居和位置对称性的信息。然而还必须仔细检查化学数据反映在原子核上的方式。

对q和η的贡献有两个来源：该原子的电子和其它（外）原子的电场。原子的s电子呈球对称分布，因此在核上不产生梯度，来源于p电子或d电子的V_{zz}值，见表5-2[53]。然而为了求算核上的EFG，必须计算由于价电子的不对称电荷分布造成的内层电子的极化。此种极化对梯度的降低用因子$(1-R)$表示，其中R为 Sternheimer 屏蔽因子，其范围常为 $0 \leqslant R \leqslant 1$。在呈轴对称的高自旋$Fe^{3+}$和$Fe^{2+}$情况下，$q_{原子}$对化学状况的依赖关

表 5-2　p电子和d电子的V_{zz}值①

p_x	$\frac{-4}{5}\ e\langle r^{-3}\rangle$
p_y	$\frac{2}{5}\ e\langle r^{-3}\rangle$
p_z	$\frac{2}{5}\ e\langle r^{-3}\rangle$
d_{z^2}	$\frac{-4}{7}\ e\langle r^{-3}\rangle$
$d_{x^2-y^2}$	$\frac{4}{7}\ e\langle r^{-3}\rangle$
d_{xy}	$\frac{4}{7}\ e\langle r^{-3}\rangle$
d_{xz}	$\frac{-2}{7}\ e\langle r^{-3}\rangle$
d_{yz}	$\frac{-2}{7}\ e\langle r^{-3}\rangle$

① 摘自文献〔53〕。

系示于图 5-4。对于 Fe^{3+}，由于每一 d 轨道仅一个电子，所以 $q_{原子}$ 值的总和为零；Fe^{2+}的情况则因 $q_{原子}=\frac{4}{7}e\langle r^{-3}\rangle$，所以价电子产生的 QS 为 $(1-R)\frac{2}{7}e^2Q\langle r^{-3}\rangle$。

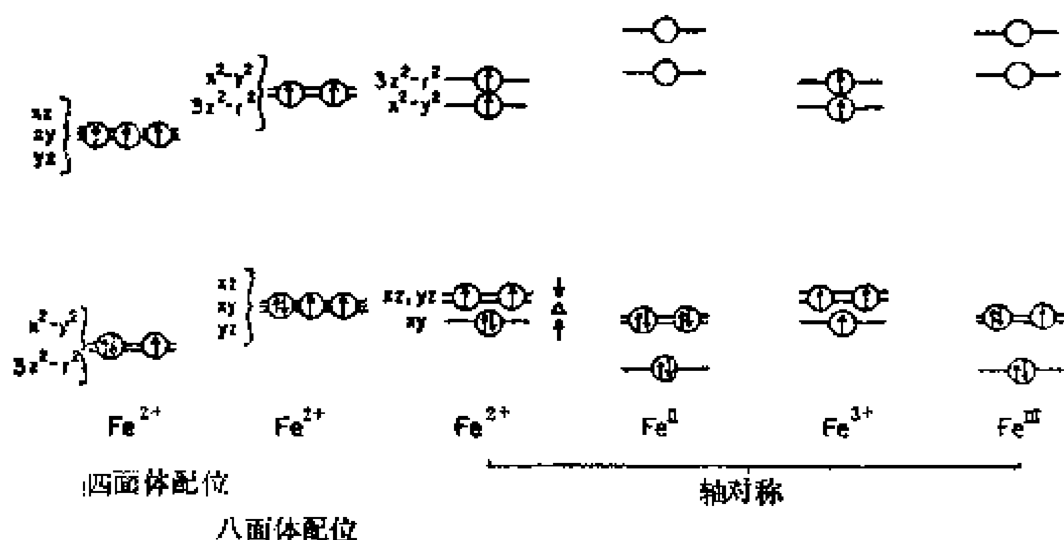


图 5-4 铁离子外层 d 电子晶体场分裂

通常，（另）外原子或晶格对EFG的贡献小于该原子本身的电子贡献，但发现在催化剂表面上高度不对称的情况下其贡献可能较大。就Fe^{3+}或Eu^{2+}来说，当$q_{原子}=0$时，四极分裂能直接判断穆斯堡尔原子周围晶格中的电荷分布对称性。核原点处的梯度 $q_{晶格}$ 可由晶格中电荷分布的一点电荷或点电荷加偶极子模型计算[54]，因为价电子的强贡献，该原子的电子极化常比 $q_{原子}\geq 0$ 时大，因此常常增强 EFG。对此效以 $(1-\gamma_\infty)$ 因子计算，称为Sternheimer抗屏蔽因子，对于Fe^{2+}和 Fe^{3+}，此因子值分别为 -10.6[55]和 -9.14[56]。

原子对EFG的贡献$q_{原子}$若和晶格对EFG的贡献$q_{晶格}$大小相当

时，因为$q_{原子}$的主轴未必与$q_{晶格}$的主轴共线，所以可能使QS的计算复杂化；此外，对q的两种贡献符号可能相反，所以增大$q_{晶格}$可能导至QS下降[37]。这些复杂性再加上难以对晶格离子或吸附中心指定精确的电荷和位置，这就限制了使用定量模型法去匹配q实验值。但是，随IS变化而出现的QS变化却为催化研究提供了一种良好的定性分析手段。在研究负载铁催化剂上气体吸附的第一个穆斯堡尔实验中，Hobson发现氨仅微扰相应于低QS的低IS双峰的Fe[12]。类似的结果还有前已讨论过的Fe^{2+}—Y分子筛，“内”双峰归属于低配位数的Fe^{2+}。可以清楚地看到，催化剂脱水时两种状态的Fe^{2+}对气体吸附的相对亲和性，后者则决定于吸附效应。水合的和脱水的Fe^{3+}—Y分子筛穆斯堡尔谱[5]中也明显地展示出Fe环境的变化。在此种例子中，因为$q_{原子}$等于零，所以q仅起因于$q_{晶格}$。由QS＝1.85mm/s证明，脱水状态时Fe^{3+}处于大的电场梯度下；相反，水合状态时QS降低到0.82mm/s，这表明大概由于直接加上H_2O或OH配位基，使得Fe^{3+}周围的对称性得到了提高。

在不同温度下进行定性或定量研究时，必须考虑IS以及QS对温度的依赖关系。若$q_{原子}=0$，则QS变化仅决定于$q_{晶格}$与温度的关系。因为离子在晶格中的位置和电荷仅随T而略有变化，所以一般来说，$q_{晶格}$对温度的依赖性很微弱；但对催化剂来说，例如分子筛，已经证实必须谨防表面原子会随温度变化而变动其位置的这种可能性。当然穆斯堡尔原子移到新的位置也必然会改变IS和QS。

当$q_{原子}$是q的主要贡献时，通常更可预知QS会随T有较强变化。图5-4中d_{xy}轨道上自旋向下的电子产生Fe^{2+}的$q_{原子}$；另一方面，处于八面体和四面体对称中心的高自旋Fe^{2+}的$q_{原子}$值为零，则是由于自旋向下的电子分别在简并的d_{xy}、d_{yz}、d_{xz}、或

$d_{x^2-y^2}$、d_{z^2}轨道上出现的几率相等。正如由表 5-2 可见，每种这些组合轨道的净$q_{原子}$为零。图5-4中，因为轨道d_{xy}和d_{xz}、d_{yz}间的分裂Δ是kT 数量级的，随T的提高，波尔兹曼分布通过自旋向下电子的移动使在d_{xy}、d_{yz}、d_{yz}轨道上具有相等的集居。因此，当温度提高时，QS在高温限内降低到零。QS 随 T 升高而消失的现象可为计算Δ 提供数据。或可用于帮助甄别峰的确定。温度提高，二级多普勒位移使峰位移向低速方向；QS 消失则把双峰的左边分量（峰）移向高速方向，右边分量（峰）移向低速方向。因为QS 对温度的依赖性常大于E_{SODS}，所以随温度升高，峰朝高速方向移动，即可清楚地鉴别它为四极双峰的左峰。

核上存在磁场时，m 核亚能态的简并全被磁偶极子的作用解除，$\Delta m=0$，± 1 的选择定律使得 ^{57}Fe 有六条跃迁线，$I_e=\frac{7}{2}$、$I_g=\frac{5}{2}$的核（如 ^{151}Eu 和 ^{121}Sb）有18条跃迁线，每条谱线位置的位移由下式给出：

$$\Delta E=-g\mu_n Hm \qquad (5\text{-}20)$$

式中g是旋磁比、或核的g因子，μ_n 是核磁子，H是核上磁场，m是I_z量子数。图5-5所示，^{57}Fe吸收体的分裂，反映了^{57}Fe核激发态和基态的g具有相反符号的事实。应予注意的是，$\Delta m=0$，± 1的选择定律产生三对绕同质异能位移值（不存在任何分裂的共振线位置）的对称峰。如同四极分裂一样，每一允许跃迁的强度都是角度和对应的 Clebsch-Gordan 系数平方的函数[59]，在此情况下，Clebsch-Gordan系数被定义为γ射线传播方向和核上磁场方向（量子化轴向）之间的夹角 θ 。单晶场合下，$\theta=0$的取向完全消除了$\Delta m=0$的跃迁。就粉末晶体来说，因为 H 的随机取向、三对峰的强度比为 3:2:1，按分裂大小顺

序由最大到最弱小。通常用转动箔的办法定向该箔平面上的 H，因此 $\theta=90°$。强度比为 3:4:1。这些强度比是在设定 f 为各向同性的条件下算得的，否则会发生类似于 Goldanskii-Karyagin效应的不对称性[60]。研究方程（5-20）和图 5-5 表明，颠倒 H 的符号，穆斯堡尔谱不发生变化。因为穆斯堡尔效应是从在一定晶格位置上定向了的电子自旋（电子自旋在核上产生磁场）中取样，所以铁磁性和铁淦氧磁性、以及反铁磁性的有序都给出铁的特征六线磁偶分裂谱。对核上磁场的主要贡献起因于费米接触作用、直接的轨道贡献和核矩与电子自旋之间的偶极子作用。费米接触作用是由在核上自旋向上的 s 电子密度比自旋向下 s 电子密度有一轻微不平衡引起的，对铁来说，未偶的4 s 电子给此效应以一直接的贡献，但是3 d 层未偶电子对内层 s 电子的极化，给予 H 以更大的贡献。磁偶极子分裂对价电子自旋的化学微扰的灵敏度示于图5-6：铁淦氧磁性的氧化物 $\alpha-Fe_2O_3$ 和 $\gamma-Fe_2O_3$、铁磁性的金属铁、以及反尖晶型的

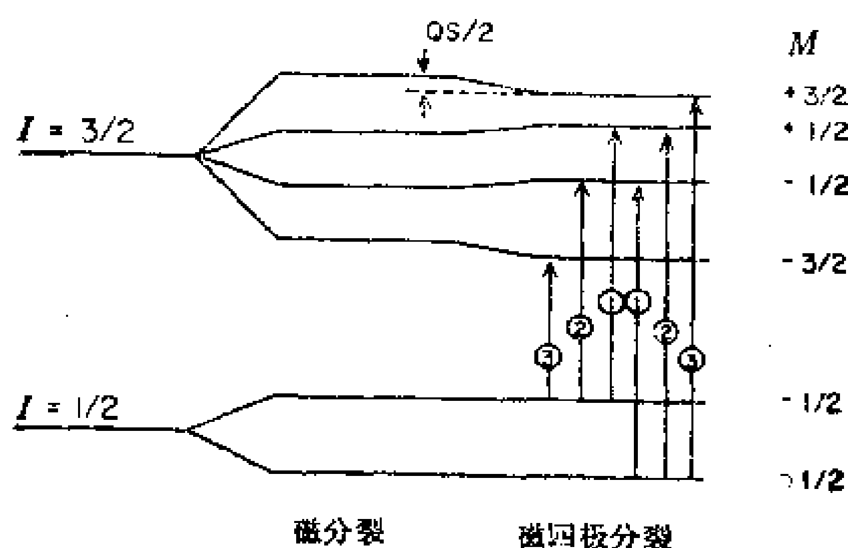


图 5-5 磁分裂和磁四极分裂

圆圈内数字表示当磁畴随机取向时分裂线的相对强度

Fe_3O_4 很容易由 H 的大小和磁偶极子分裂的大小区分，而后者常被看作为外线对的分裂。Fe_3O_4 由于 Fe^{3+} 处于四面体配位和八面体配位、Fe^{2+} 处于八面体配位，给出两组部分重叠的六线谱。低温时，八面体配位的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 之间的电子交换减慢，但是预期的三组六线谱图没有很好地分开[61]。

核上除有一磁场外还存在电场梯度时，通用的分析解法不

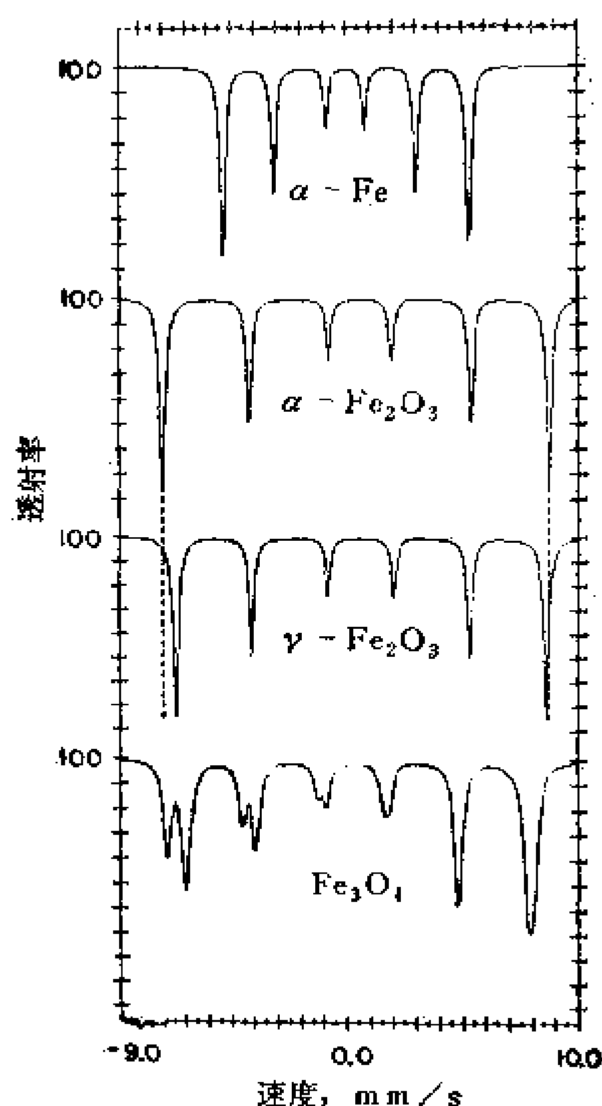


图 5-6 磁有序铁和氧化铁

再适用，然而当EFG呈轴对称时，四条内线相对于两条外线发生位移，因此如同仔细检查 α-Fe_2O_3 频谱时可能看到的那样，峰1和峰2之间的分裂与峰5和峰6之间的分裂大不相同。如果已知磁量子化轴与EFG主轴之间的夹角，则对这两个分裂的差进行分析即可得到QS[62]。

由图5-6可清楚地看到：从磁偶极子分裂谱定性检测得到的H，能够用以鉴别铁的不同化学态。随合金组成[63]和氧化物[64]中阴离子分布的变化而发生的H变化，在催化剂研究中也具有分析价值。和其它的超精细作用一样，可从磁偶极子分裂谱与温度的依赖关系获得附加的信息。当在核上的某一固定方向加一磁场，则核自旋绕磁轴旋进，而量子数m又起因于与此旋进有关的角动量的量子化，因此，为使核能级被磁偶极子作用分裂，磁场必须暂时在空间固定一段时间，它至少要等于Larmor进动时间τ_L，即$h/(g\mu_n H)$。体相材料内H随磁化强度而定，因此常有一温度效应，定义为布里渊函数（Brillon function）。在固体的居里（Curie）或尼尔（Néel）温度下，电子自旋的有序化遭到破坏，各原子的电子自旋能迅速以相对于Larmor进动时间而改变其在晶体中的方向，于是在核"观察"期间H平均为零。因为穆斯堡尔谱测量中磁有序的时标很小，约10^{-3}s，所以通过穆斯堡尔谱上磁偶极分裂的消失测得的体相材料的居里温度，不需要与由宏观测量得到的类似值相等；但是，二者的数字通常接近，居里或尼尔温度在催化剂物相鉴定方面用作一个重要的分析参数[65]。

当磁场H变更方向的时间与Larmor进动时间具有相同数量级时，催化剂的频谱会发生两种附加的重要磁效应。低于居里温度时相邻自旋的耦合增强，因此只有在整个自旋体系的总体发生重新取向时，才会使磁场轴改变，即单畴的磁化（强度）

矢量方向改变。因为晶体中低能磁化（强度）方向为磁的各向异性能垒所分隔，所以能垒高度决定磁化强度涨落的弛豫时间。能垒高度依晶体结构、畸形和尺寸、及表面效应而定[25]。对小晶粒特征的催化剂来说，每一晶粒都可当作一个单磁畴，因此由于自旋体系的尺寸小，相对于 kT 来说，小晶粒的各向异性能降低，从而减少弛豫时间。低于 10～15nm 的氧化铁粒子，室温条件下在核观察时间的τ_L期间，H 平均为零。称这种粒子为超顺磁性粒子，它的穆斯堡尔谱具有顺磁离子的特征。这种居里温度明显下降与粒子体积的相互关联关系，可成为催化剂中磁有序相颗粒大小（某些情况下为粒度分布）的一种方便指示[66]。

最后，我们研究这样一种顺磁性材料的情况：构成这种材料的各原子的电子自旋间及电子自旋与晶格声子间是弱耦合的。因为自旋-晶格耦合正比于 $L\cdot S$，所以自旋-晶格弛豫时间长是 S 态离子的特征；当顺磁中心浓度高时（稀释体系中突然增大除外），自旋-自旋弛豫时间短。为此，例如在反磁性晶格中以低浓度状态存在的Fe^{3+}或Eu^{2+}，可能有大于τ_L的原子自旋弛豫时间τ_S。在这种情况下，铁核或铕核经历固定在某一方向磁场的时间相对于 Larmor 进动来说便足够长，以致因此展现出磁偶极子作用。当 $\tau_S\sim\tau_L$ 时，得到的穆斯堡尔谱可能复杂化[67]。随着τ_S由$\tau_S<\tau_L$朝τ_L增大，因为磁偶极子作用与 m 的比例关系，所以一四极双峰的 $\pm\frac{1}{2}\longrightarrow\pm\frac{3}{2}$ 线先于 $\pm\frac{1}{2}\longrightarrow\pm\frac{1}{2}$ 线而增宽。这种四极双峰的弛豫诱导不对称性，造成各向同性粉末样品的峰间宽度不等而面积仍保持相等。因为自旋-自旋弛豫时间与温度无关，所以这类不对称性也常常和温度无

关[68]。

超顺磁性或弛豫效应的开始，对应汇集的、或原子的自旋取向改变的能垒是很低的，以致$\tau_S \sim \tau_L$。此时，施加一相对来说是较小的外磁场，就足以使自旋取向改变的能垒提高到$\tau_S > \tau_L$，从而产生完全的磁偶极子分裂。在这种或其它场合下，外加磁场可能是一种有助于解释频谱的重要辅助手段，但催化研究中尚未利用。

5.3. 实验方法

5.3.1. 驱动装置

几乎所有的穆斯堡尔谱仪的设计关键思想是：通过仔细控制辐射源和吸收体之间的相对速度、使由此引起的多普勒位移Ev/c能够提供有关穆斯堡尔共振的能量扫描。由于催化剂通常就是吸收体，所以一种方便的办法就是把吸收体置于固定位置，而令辐射源移动，建立起所需要的相对速度。一般来说，有两种可用的谱仪操作方式。其一是恒速方式，在辐射源恒速移动的过程中收集γ射线计数，当积累了足够的计数后，记录此数据，再变更速度以记录下一个计数数据。因为辐射源运动的周期相对于收集时间较短，所以仅当达到了所需要的速度后，才开启探测器接收计数。尽管恒速操作方式在专门的应用中非常有用，但多数通用仪器采用扫描速度为恒加速方式。采用这种操作方式时，用一给定波形驱动的类似于喇叭筒的电机设备，跟随着波形驱动马达在某一速度范围周期地扫描辐射源，此扫描又与多道分析器(MCA)或其它直读数据存贮设备同步重复扫描。这种操作方式中相应于每一给定速度有一通道，积累计数便在各给定的通道中进行，因此多道分析器可给出γ射线透射对能量的直接显示。谱仪全图示于图5-7。驱动马达

与数据存贮扫描的周期匹配可用两种方法完成：由一伴随扫描产生的信号去触发（或形成）所要的驱动信号，或者通过来自驱动电路的启动信号去触发各个数据存贮扫描。

典型的驱动马达由两个带励磁杆的稳定线圈组成，励磁杆则悬挂在位于线圈轴向的弹簧上，当外加电压于驱动线圈上时，

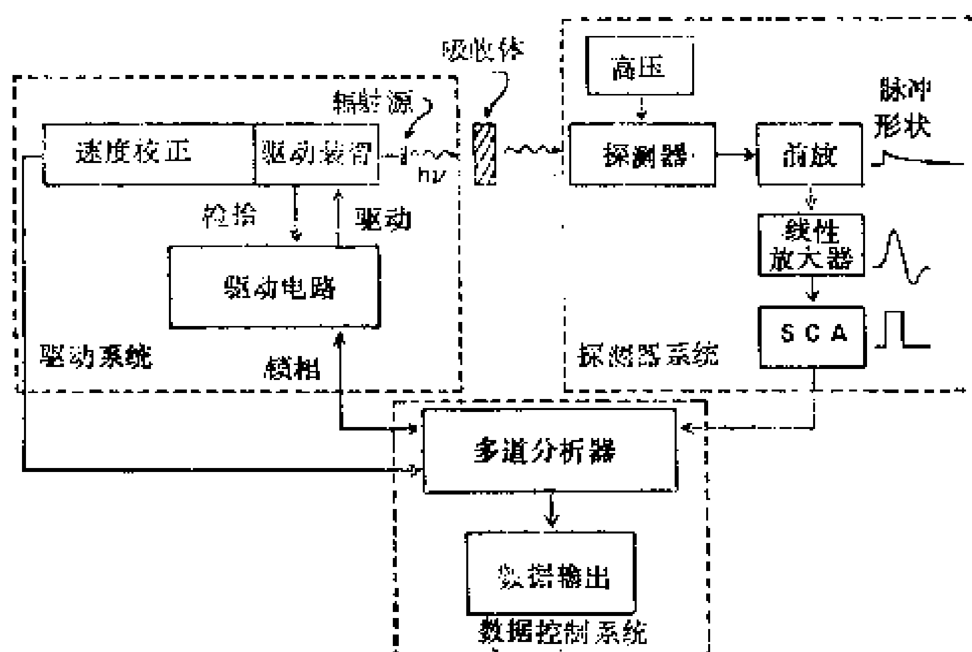


图 5-7 穆斯堡尔谱仪示意图

引起励磁杆的运动。辐射源固定在磁体和励磁杆上、而后者的运动则在检拾器线圈上感应一电压，此感应电压又正比于励磁杆的速度，所以想要的辐射源速度（作为时间的函数）可用一个反馈线路达到，后者强制驱动马达的感应电压与所要求的周期性的基准电压信号相等。通常，采用象三角形、锯齿形等线性波形作为多道分析器通道间的等速度增量，以简化速度校正；若采用更为复杂的波形，能在不含零的整个速度间隔内提供速度扫描，从而允许在谱图上对所选的峰进行仔细研究。但

这需要添置大量的电子设备。图5-8描绘了某些常用的驱动方式。例如，通过对来自所用存贮单元的双稳态进行积分很容易发生三角波形。双稳态是一个矩形波，它在扫经记忆组合的前一半期间为零，后一半期间为正，易于调制为对称信号：扫描前一半为 $-V$，后一半期间为 $+V$，经运算放大器积分，即可给出所要的对记忆扫描精确锁相的三角函数。

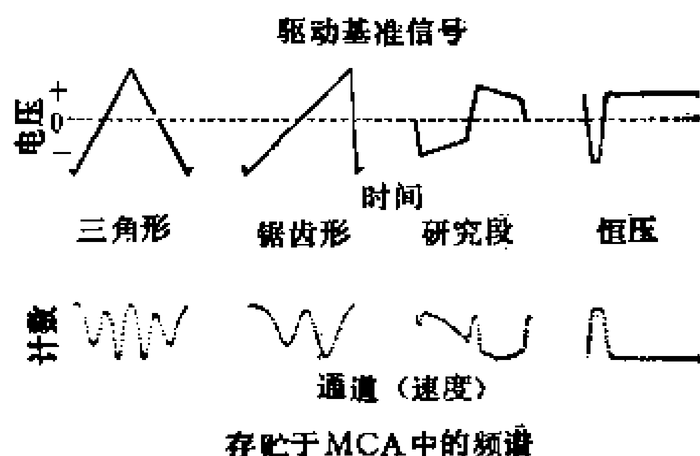


图 5-8 典型的驱动讯号

因为运动与能量等效，所以振动引起的不规则运动使速度标度产生误差。通常把驱动马达、吸收体、和探测器安装在一准直轨道或普通平板上。铁穆斯堡尔试验的经验法则表明：如果在安装板上能感到振动，则应加阻尼；当然，辐射源和吸收体也必须紧紧锚定。从辐射源到吸收体的所有 γ 射线的光径不平行，由此引起各类速度的不准确性。一般说，辐射源面积 $30mm^2$，吸收体面积大于 $150mm^2$，只有平行于辐射源运动方向（即位于中心线方向）的 γ 射线才能接收多普勒位移的全效应。离轴射线相当于有一微小的位移，因此平均多普勒位移的数值略小于测量的多普勒，也就是 $|IS|_{meas}$ 略大于 $|IS|_{true}$。对

一点辐射源和在探测器上的前置准直器来说，速度误差的平均值为 $|\Delta v|=|v|D^2/(16d^2)$，$D$是探测器直径，$d$为辐射源至探测器之间的距离[70,71]。此种效应称为余弦模糊 (Cosine Smearing)。

当辐射源运动准直器不动时，探测到的γ射线的立体角发生变化，因而有效辐射源强度发生变化，这意味着频谱基线、即透射率100%时的计数速率取决于辐射源的位置，因而取决于速度。由此产生的抛物线状基线畸变在辐射源—探测器间距离小时为最大，让吸收体运动代替辐射源运动，可在无强康普顿散射的条件下[72]限制这种畸变。但因为多数催化剂在试验情况下这种办法不实际，所以基线畸变的消除通过以下三种方法实现：(a)曲线拟合；(b)折叠由三角驱动函数产生的两个镜象谱图；(c)用同时收集的、或在等几何状态收集的非谐振谱(即来自^{57}Fe的122keV的γ射线)归一化。

有关于穆斯堡尔实验中能量扫描的最后一个问题是它的校正。标准吸收体的穆斯堡尔谱可提供校正必需的数据。从美国国家标准局可以购到铁箔速度标准和硝普钠盐(一亚硝基五氰络铁酸钠—Sodium nitroprusside)同质异能位移标准[73]。尽管对^{57}Fe来说，对照已知标准的校正解决的相当完美，但需要较高速度的某些其它同位素，例如^{151}Eu，却没有较为适用的标准。如果要在几个速度点顺利进行校正，则必须证实驱动的线性。为此，可用一电压—频率转换器监测驱动马达来的感应电压检查线性；然而，宽速度范围的直接校正最好还是使用光学方法。光学法采用的仪器有Michelson激光干涉仪[74,75]、或Moire条纹计数系统[76]。这种光学直接法能用探测器多路输出，因而MCA记录到一连续刻度值，当采用复杂的驱动函数分析所选频谱区时，具有一种特别有价值的特性。

5.3.2. **辐射源**

在讨论穆斯堡尔效应原理时，我们曾把辐射源作为一个穆斯堡尔核，其第一激发态衰减到基态而发射γ射线。达到激发态的途径是经由一个不稳定母体同位素的衰变，因此，^{57}Co通过K电子俘获而衰变为^{57}Fe。此时衰变主要得到136.4keV的第二激发态，它再衰变到第一激发态，然后发射穆斯堡尔γ射线。

表5-3列出部分母体同位素及其半衰期和穆斯堡尔γ射线能量[15]。不容易找到母体同位素，有时可采用高荷电粒子轰击基态的激发办法，利用潜穆斯堡尔原子[77]，这一过程称作Coulomb激发。这虽然扩展了有用穆斯堡尔同位素的范围，但需使用核物理设备。已能制成高强度的短半衰期的母体同位素，但价格太贵，这使每一次实验费用大为增高。

如要进行这方面的实验工作，并且能够掌握必要的放射化学知识，可将穆斯堡尔辐射源原子放入催化剂内、然后再用对照标准吸收体得到的频谱测量该源的化学行为。这种作法常可提供某些方便。这种方法的灵敏度主要受实验人员忍耐力的限制，但有利于研究平滑表面(即每平方厘米～10^{15}源原子)[51,78]。例如Clausen等[79]已经指出：搀渗到负载的钼酸钴加氢催化剂中的^{57}Fe，其行为与原始实验测量的^{57}Co不同，这实质上是^{57}Fe搀杂物不可能探测此催化剂中的Co的化学性质。另一个尚未开拓的、潜在的有用体系为载Pt催化剂。虽然Pt有一穆斯堡尔同位素^{195}Pt，但其核的$\Delta R/R$甚小，在应用中仅能收集到极少一点催化化学行为[80]；但另一方面，^{197}Au却有优良的化学灵敏度[81]，而^{197}Au的母体是^{197}Pt，所以尽管^{197}Au原始实验应需低温测量和使用相对短半衰期的母体同位素，仍可预期它会成为观察Pt催化剂化学性质的唯一方式。

表 5-3

穆斯堡尔同位素	母体①	母体半衰期	穆斯堡尔γ射线能量(keV)
^{57}Fe	^{57}Co	270d	14.4
^{119}Sn	^{119m}Sn	245d	23.9
^{151}Eu	^{151}Sm	93y	21.6
^{121}Sb	^{121m}Sn	75y	37.2
^{125}Te	^{125}I	57d	35.5
^{127}I	^{127m}Te	105d	57.6
^{197}Au	^{197}Pt	20h	77.3
^{99}Ru	^{99}Rh	16.1d	90
^{193}Ir	^{193}Os	32h	73
^{195}Pt	^{195}Au	192d	98.8
^{83}Kr	^{83}Rb	83d	9.3
^{181}Ta	^{181}W	140d	6.25

① 有时也可得到其他母体。

有关辐射源的实验应倍加小心。制备源时，相对稳定的母体同位素的化学性质对最后结果起支配作用，然而穆斯堡尔跃迁是子体核能级间的跃迁。通常穆斯堡尔效应记录作为源基体中杂质的子体原子的化学行为，但快重合实验业已证明：当发生穆斯堡尔跃迁时，由适于母体原子的组态到适于子体原子的组态电子弛豫常常不能完成[82,83]，这种弛豫效应则又可能使频谱的诠释复杂化。

5.3.3. 探测器

穆斯堡尔实验研究的对象，无论是辐射源还是吸收体、其由母体到受激的辐射源核、到想要的激发能级、再到基态的衰变过程，常常发生不只一种γ射线。辐射增多的原因是当发生像K电子俘获或内转换这类过程之后，作为原子的电子重排由X射线发射引起。因为辐射源能量是非单色化的，所以需要一

能量选择探测器。气流式正比计数管、闪烁计数器和固态探测器皆可完成这一任务[72]。Li漂移Ge或Si固态探测器，具有很高的分辨率（14.4keV处<5%），但价格比其它类型探测器要贵，而且需要在液氮温度下工作，因此，尽管某些场合非用它不可，但对包括^{57}Fe在内的许多通用同位素研究却不需要这类探测器。正比计数管，进入其管内的辐射会电离其中的气体，当产生的电子被加速到了阳极（落于管子中央下处的一根金属丝上）时，它们会电离更多的气体，因而生成较多的电子。于是，在阳极上生成的电流即正比于γ射线能量，等离子的形成可由通入于计数管中的多余气体猝灭，后者会解离而吸收能量。这种器件不如闪烁计数器那样有效，但它在14.4keV处的12%分辨率和快响应特点，使其成为使用^{57}Fe进行高计数速率实验的选择探测器。对需要能量大于20keV和在较低能量下调节到低计数速率的穆斯堡尔实验广泛采用闪烁计数器。此种探测器中，γ射线穿经Tl活化NaI晶体而产生的荧光落到光电倍增管的光阴极上，使得达到光电倍增管输出端的荷电脉冲中的电子数与此γ射线能量成正比。

为对γ射线引起的脉冲进行整形、放大、选择，以用以测量穆斯堡尔效应，需要一系列电子组件。图5-7给出一套典型的电子设备，变动每个组件都会影响脉冲形状。前放必须与所用探测器的特定类型相匹配，其输出为一具有陡前沿而长拖尾的脉冲，峰电压正比于产生它的γ射线的能量。高计数速率时，这些脉冲的长拖尾会造成一系列脉冲叠盖，因而妨碍各个脉冲的鉴别。为此，要用一线性放大器对脉冲整形（窄化）和放大，而此放大器则必须保持峰高对γ射线能量的比例关系，而且设计成当与许多γ射线能量相当的电压，超过该放大器最大输出时，应能使线性失真最小。

单道分析器（SCA）检测来自线性放大器的脉冲高度时，如果某一给定输入脉冲的电压处在SCA设定点的上、下限以内，它发射其自身的脉冲。调节这些设定值，使得仅当SCA检测到的脉冲在靠近穆斯堡尔γ射线能量的窄能量窗口以内时，它才发出一个脉冲，此SCA输出的脉冲，实际上就是为MCA或其它数据存贮器件所计数的脉冲。

脉冲鉴别程序保证了大多数记录到的计数相应于所经历该穆斯堡尔效应的γ射线（例如^{57}Fe14.4keV），但SCA窗口内差不多总有一明显的背底。因为背底的计数是由发生穆斯堡尔效应的几率为零的过程引起的，所以，在从频谱数据中分出无反冲部分时，必须考虑到它的存在，就^{57}Fe的情况来说，大部分背底是由于辐射源发射的高能γ射线产生的。Housley等[84]已经证明，一块5mil(＝0.001英寸)厚的黄铜箔能阻挡14.4keVγ射线的98%，所以当把这种黄铜箔放于γ射线束之中，则探测器窗口的计数速率所测量的是背底加2%的14.4keVγ射线。基于这一事实的背底校正方法概括于文献〔84〕。只要背底计数与总计数的比值恒定，恒权重^{57}Fe/cm^{2}的峰面积变化就会反映出无反冲部分的变化。黄铜箔校正法可供监测背底分数和涨落的校正。

到此为止，我们仅仅讨论了在透射几何条件下完成的穆斯堡尔实验。通过记录跟着发生的二次辐射也可监测γ射线吸收的出现，此种方法虽已取得某些进展，但它需要特殊的探测器。一定的穆斯堡尔同位素性质决定着检测该核去激活的最佳方式。对^{57}Fe来说，处于14.4keV第一激发态的核经过γ射线发射而衰减的少于10%，其余部分则经内转换过程将衰减能量传递给1 s 电子，此内转换电子以7.3keV的动能离开原子，填补1 s 空位的结果可产生两种物理现象：发射6.3keV的X射线，

或者发射各种俄歇电子。因为二次发射可以在各个方向上发生，所以用一接收角尽可能大的探测器可使灵敏度达到最大。大面积闪烁探测器可用于X射线计数，改良的正比计数器既可对X射线计数，又可对电子计数[85]。通常，所谓背散射几何测量深度一般是300nm左右，但经过对逸出电子的能量选择可减少到～10nm[86]。虽然要得到准确的表面信息是很难的，但是背散射实验对于腐蚀研究确实提供了特别的希望，因为表面穿透深度对于腐蚀具有极为重要的意义[87]。

催化剂的典型透射实验要求仔细预处理吸收体，使其具有适宜的吸收。如前所述，吸收体的尺寸是关键性的。为了对可测信号有足够的核，但又不能多到引起厚度加宽，每谱线折合厚度$T_A \approx 1$是适宜的。一般说，这意味着对谱图中的任一谱线百分效应将小于10%。低荷载量穆斯堡尔同位素的负载型催化剂，$T_A=1$所需要的每平方厘米催化剂的重量很高，可能造成射线束会由于载体的非共振散射而大为减弱、以至在一合理的时间内不可能累积有效计数统计。对SiO_2或Al_2O_3上的天然铁，这一极限值出现在约为1(wt)%处；然而如果使用的是浓集的铁，荷载0.1(wt)%，也能容易研究。

催化剂称样量，以得到规定的样品锭型直径为合宜。称样后将样品置于γ射线束中。如果辐射源、探测器的轴垂直，并且振荡极小，则可将一匀厚粉末层支撑在对γ射线具低散射截面材料的薄板上。常用的低散射材料有Be、塑料、碳粉和薄玻璃。如若谱仪轴是水平的，则样品必须垂直撑定。粉末样可以压在Be板或塑料板之间，也可压入一自撑薄膜之中。压好的薄膜约1毫米厚，标准的作法是把它牢固地固定在边棱上。多数催化剂的粉末略微弄湿有助于压模成型。对于负载催化剂来说，可认为成型粒片中颗粒的取向相对于γ射线的方向是随机

的。

几乎所有的催化剂实验，都要对样品仔细地进行预处理。因为优良的催化剂表面非常容易反应，所以控制温度和样品周围的环境总是必不可少的。为此已经提出了许多高温样品池[88]，图5-9所示是一种焊接低铁Be窗的样品池，程长短有利于缩短计数时间[89]。采用低铁Be材可以减少窗本身对^{57}Fe谱的贡献。用一卡环和一凹形氮化硼螺丝将样片牢牢贴靠在光栅上。流动的气体流经加热器部分预热后通过样品，在适当位置安置一隔热罩，可在真空或高达1.5atm(1atm=101325Pa)、25～500℃温度条件下记录催化剂样片的谱图。这样的装置允许在反应条件下对催化剂进行原位研究。

研究颗粒度影响、磁性相变、和弛豫现象常常采用低温吸收体。金属和玻璃制杜瓦瓶适合于温度低达1K时样品的穆斯堡尔谱试验[90]，冷却吸收体的定点温度能用液氮（77K)、液氢（20K）和液氦（4K）方便地提供。像^{99}Ru和^{197}Au这类同位素，因为γ射线能量高，最好用作4K时的辐射源与吸收体。低温研究催化剂的最大问题不是达到所希望要的温度、而在于提供预处理催化剂所需要的条件。设计成样品导热的、真空绝热型的杜瓦瓶，通常不适于在1atm H_2、500℃条件下对样品预还原；设计一种类似于图5-9、但中心空腔较大、因而可容纳液氮的样品池，可以满足低达77K温度的要求[91]。达到4～800K温度范围的性能要求更加严格，但是也已获得解决。

实验对策自然取决于所研究的体系，但一般说来实验的目的则在于测量尽可能多的前已讨论过的穆斯堡尔参数，并利用其包含的化学信息推断催化剂的行为。请记住下面的注释是针对^{57}Fe的，但可推广到适合于多数体系。常常从室温下记录得到的谱图中的IS、QS，磁偶极子分裂、以及峰面看出催化剂的

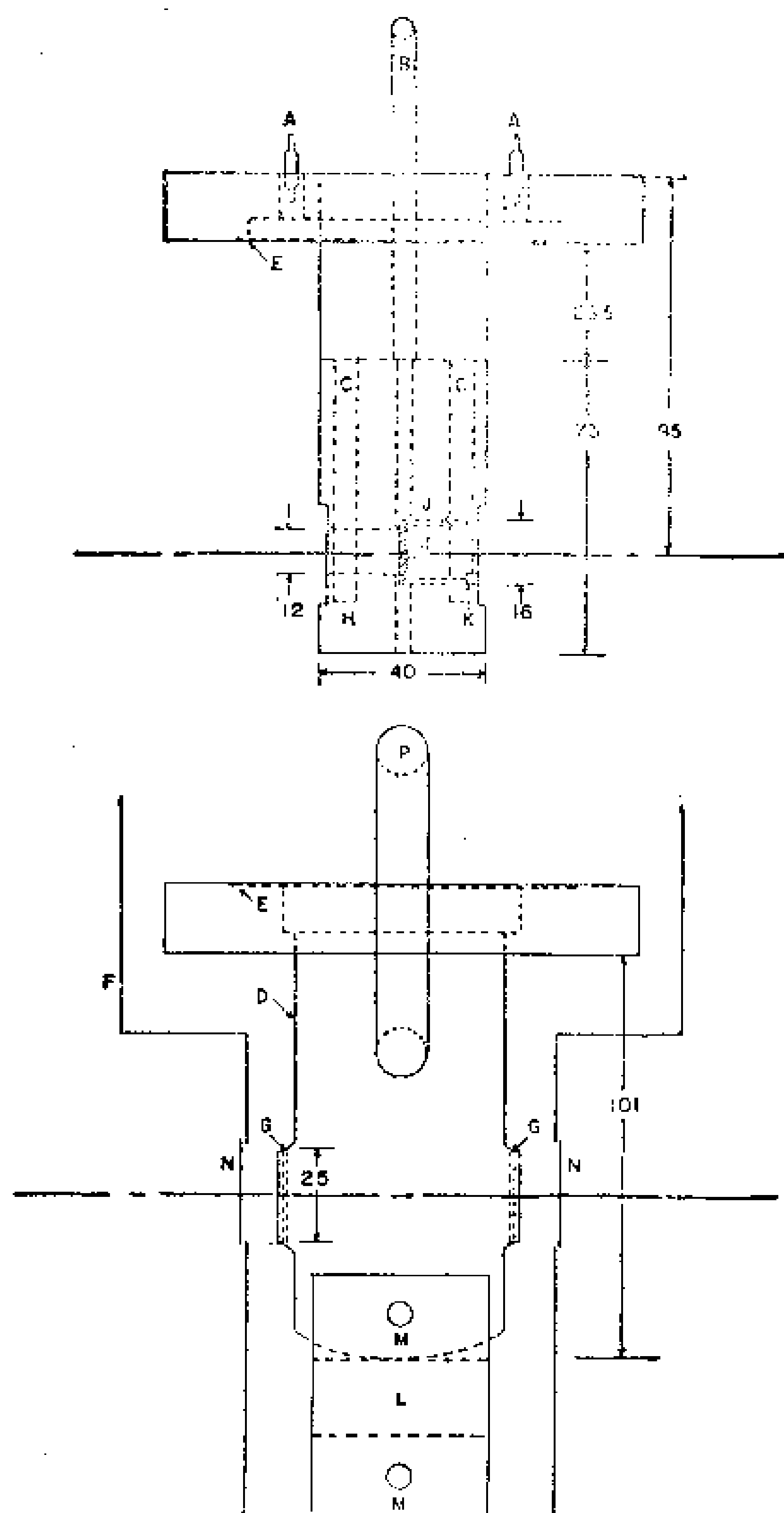


图 5-9　穆斯堡尔吸收体池[83]
带有可提升的样品托组件和热偶，法兰螺栓和孔槽省略。尺寸单位mm。A—热偶馈入装置；B—进气导管；C—加热器套管；D—外罩；E—组含法兰的热圈；F—铜防热屏板；G—铍窗；H—样品托块；I—样品；J—卡环；K—氮化硼凹形螺钉；L—池座；M—紧固池与池座的螺钉；N—铍窗；P—出气口

制备、预处理、老化和中毒的影响，但是若要提取这些谱的全部信息量还需要附加实验。选择能和穆斯堡尔原子相互强烈作用的已知气体、通过由它的吸附所引起的谱图变化，可以鉴定可亲近的表面原子对总共振吸收的贡献[6]。在低吸收体温度下（典型的温度是4～77K）记录的穆斯堡尔谱可当作超顺磁效应和磁化有序相的探针，后者常用内场大小加以鉴别。研究温度与分裂的关系和四极双峰与各单峰强度比随温度变化的关系，常常需要低、高温两类频谱。有关四极分裂谱线的这些数据有助于区分高、低自旋铁离子和弛豫与Goldanskii-Karyagin双峰的不对称性。伴随着吸附体温度变化的二级多普勒位移很少能增加独立的化学信息，但是当不同顺磁性物种的频谱叠加在一起的时候，它倒可能对指赋谱峰有所裨益。很难进行温度与谱峰面积关系的定量分析，不过半定量分析可以给出表观德拜温度。这一参数有助于鉴别化学物种[3]和确定组成分析所需要的无反冲分数。一般来说，催化剂研究尚不追求通过样品厚度[33]或温度的变化来仔细测量无反冲分数，因为这种信息虽然有可能帮助我们了解固体催化剂，但是正如Garten[9]所指出的：如果负载的颗粒大小、或其化学环境呈宽分布的话，要想得到这种信息实际上是不可能的。

尽管穆斯堡尔参数与温度的关系包含着了解许多穆斯堡尔频谱的关键，但是诱发化学变化的温度也可能对频谱混淆解释。事实上，可以预料变更温度和环境气氛，将会改变注重原位试验的工作催化剂的表面状态。只有使用计算机手段，才能精确地做到对频谱随温度或处理所产生的变化作出估算、以及对谱峰参数进行指赋。信噪比是限制计算机曲线拟合法精确度的参数之一。穆斯堡尔实验中由$N^{-1/2}$得到信噪比，$N^{-1/2}$是给定的驱动速度（MCA通道）下的计数数，因此穆斯堡尔谱随其

收集时间的平方根而得到改善。严格地说应使曲线拟合与包括厚度增宽在内的理论峰形数据相一致。Shenoy等[93]已经证明，在某些情况下，特别是含有高核自旋态同位素的情况下可以而且必须做到使拟合数据为理论的透射积分。然而通常我们可以采用薄吸收体限，拟合数据为洛沦兹形。为达到此目的，已经提出了各种各样的非线性最小二乘法拟合程序，其中包括泰勒级数展开法、梯度法（最陡下降）和可变度量极小化方法[94]等。Lin和Preston[95]对近期方法中的若干种探讨作了述评。因为每一洛沦兹峰有一位置、倾角和宽度，所以对 N 条线进行拟合应包括基线在内的 $3N+1$ 个参数必须是优化的。当谱峰间彼此靠的很近、交叠一起，以致肉眼无法辨清包络中的谱峰数时最需要拟合。平常在此种情况下优化对线宽的灵敏度最小，而且实际上拟合可以不收敛。通常通过限定某些参数可以改善收敛性。线性限制最易输入程序，可用来定位、固定分裂、和固定峰间等宽度或等倾角。有时限定拟合被用于改善未限定拟合的原参数，然而必须记住：只有从物理上能够证明限定是合理的，从限定拟合得到的数据才是可信的。例如只有当已知不存在Goldanskii-Karyagin 效应时，才可以假定四极双峰中的峰强度是相等的。此外，峰的指赋总是应当用不同方法相互校核以使其化学上相一致。要想从频谱中抽选出各种穆斯堡尔参数，曲线拟合是必不可少的。然而正如在后面应用部分的讨论中将会看到，很难用计算机在谱图上满意地确定目检不清的谱峰。

5.4. 应　用

本部分所讨论的引证文章，挑选的是穆斯堡尔谱能对催化研究作出重要贡献的典型例证，其中包括体相金属、负载金

属、金属氧化物的表征，气-固界面间的作用，催化剂的穆斯堡尔频谱参数与其活性的关系，最后讨论工作催化剂的原位研究。当然，这里述及的仅是各类最重要的应用，如愿了解全面的述评，读者可参阅文献〔15〕～〔25〕。

穆斯堡尔效应是一项体相技术，它“看”到的是所测样品的所有穆斯堡尔核，尽管催化研究关注的主要是表面，但体相结构在决定催化剂行为方面起着重要的作用，并且表面最终还是建立在体相结构的基础之上的。对含铁催化剂来说，穆斯堡尔效应对磁序的灵敏度可作为一个有效的结构探针。Topsφe等研究的单助铁合成氨催化剂便是此类应用之一[96]。在这类催化剂中加入约1%的Al_2O_3作为结构助剂，可稳定铁而抗烧结。Emmett和Brunauer[97]的经典工作曾经揭示了催化剂还原到α-Fe时，其表面的一半被Al_2O_3覆盖。后继的若干研究虽然也证实了这些结论，但是经过对含3%Al_2O_3/Fe合成氨催化剂进行仔细的X射线衍射分析之后，提出了大部分氧化铝处于体相以非常细小的$FeAl_2O_4$簇形式存在的观点[98~100]。之后，对这类催化剂中Al_2O_3的位置和作用的问题又重新展开了争论。Topsφe等认为α-Fe晶格中的$FeAl_2O_4$分子会破坏Fe-Fe耦合并降低杂质附近Fe原子上的磁场与对称性；然而仔细的实验表明，铁磁性Fe的六条穆斯堡尔谱线的外峰线宽或分裂都未发生变化，所以没有发现内磁场（Hint）的分布或四极分裂。假设$FeAl_2O_4$分子像磁结构中的孔穴那样作用，并且远到第五邻域壳层的非铁原子会使内磁场（Hint）产生可测量的变化，作者估算样品中低于2%的铝可能在α-Fe晶格中以任意分布的$FeAl_2O_4$分子形式存在。只有假定$FeAl_2O_4$以簇形式存在、并且每簇至少有100个分子组成（大小约为3nm）时，α-Fe晶格中存在的$FeAl_2O_4$才与穆斯堡尔数据相一致。虽然顺磁性$FeAl_2O_4$

相的锐峰常不出现，但在415℃、H_2中还原25min 以后仔细分析频谱的基线曲率(部分是由于立体角随辐射源/探测器的距离的变化而改变）仍然呈现出有顺磁性铁的存在。然而当 425℃还原23 h除去全部痕量的顺磁性铁后，表明铝在还原良好的铁上存在形式是Al_2O_3而不是$FeAl_2O_4$。作者基于详细的穆斯堡尔谱计算得出的结论是：在充分还原的单助铁合成氨催化剂中，氧化铝不以任意分布的$FeAl_2O_4$分子形式存在、而是以Al_2O_3存在。他们认为X射线衍射线条的宽化可能是由于α-Fe晶格中Al_2O_3夹杂物引起的应变造成的。Al_2O_3夹杂物与Al_2O_3表面层相比，在抗烧结方面的相对重要性还不能肯定，但是穆斯堡尔效应在评价$FeAl_2O_4$分子模型对解释单助剂作用方面已经发挥了重要的作用。

值得注意的是像这样一种结论不可能建筑在频谱的随机观察上，只有仔细的曲线拟合和详细的基线曲率分析才会对此问题得出精确的结果。Topsφe和Boudart[101]发表了一篇有关水煤气转换催化剂中Pb的助催化作用的文章，再现了这种仔细分析的效益。催化剂组成为涂四氧化三铁的Cr。作者们在该文中证明了加入5%Pb的夹杂物，Pb^{2+}是四面体配位，引起了催化剂结构变化，逆尖晶石转变为部分正尖晶石。

只有贡献于频谱的大部分原子是表面原子时才会可能从穆斯堡尔效应中获得有关表面化学的信息。优良的负载金属催化剂便可满足这一要求，因此，穆斯堡尔效应也为研究高表面积氧化物担体上非常小的金属颗粒的表面化学提供了一个有效的探针。因为^{57}Fe同位素容易得到，所以部分工作集中于含铁催化剂。我们从这类材料开始讨论，但将同样说明这一效应对其它体系的重要作用。

Flinn等[102]1964年有关Al_2O_3上Fe的开创性工作是探测负

载铁催化剂的氧化—还原、颗粒大小、合金形成、以及金属晶粒结构等的各种研究中的先躯。图 5-10 表示 Fe/SiO_2 或 Fe/Al_2O_3 与铁负载量呈函数关系的典型穆斯堡尔谱。低负载量时（典型含铁量0.1～5%）、700～800K，H_2中还原样品的穆斯堡尔谱示于图5-10(a)，四条谱线由一外双峰和一内双峰组成，两双峰中的两左峰相互交叠近0.2mm/s(^{57}Co-Cr 位移参比)。一对双峰归属Fe^{2+}，但内峰更多地受到吸附气体的影响，因此可归属于表面Fe^{2+}，它的配位数比给出两外峰的Fe^{2+}的配位数要低[23]。制备的样品达不到高分散态时出现不正常行为；但是这一体系的穆斯堡尔研究早先已得出一个明确的结论，在低负载量（名义表面密度，Fe原子数/m^2)时，即使在800K的H_2中延长加热时间，也不能把SiO_2 或Al_2O_3 上的铁还原到低于Fe^{2+}。在此情况下，铁离子与担体紧密接触、彼此之间的作用强于铁离子之间的作用。这种概念的描绘同样适用于 Eu^{3+}/Al_2O_3[3]。这种对高分散金属离子化学的强担体效应，现已在各种体系[3,4,103,104]得到直接观察，而且似已成为一种普通的催化现象。

提高负载量(5～15wt%)时，铁在还原环境和氧化环境分别倾向于形成铁磁性的金属铁颗粒〔图5-10(d)〕和氧化铁大颗粒。图5-10(b) 是一具有一定α-Fe_2O_3颗粒大小分布的样品的典型穆斯堡尔谱图，其颗粒大小的分布为：部分直径大于13.5nm，部分直径小于13.5nm。对于这种大于 13.5nm 的颗粒鉴别十分简直，原因是反铁磁有序化在铁核上产生～510kOe(奥)(1Oe＝(1000/4π)A/m的特征内磁场，因而得到一个六线穆斯堡尔谱。室温条件下，小于13.5nm的颗粒是超顺磁性的，仅在谱图中央给出四极双峰。随着温度降低则在某 kT 下足以引起晶粒上全部自旋迅速改变取向的临界颗粒尺寸也随之降低。

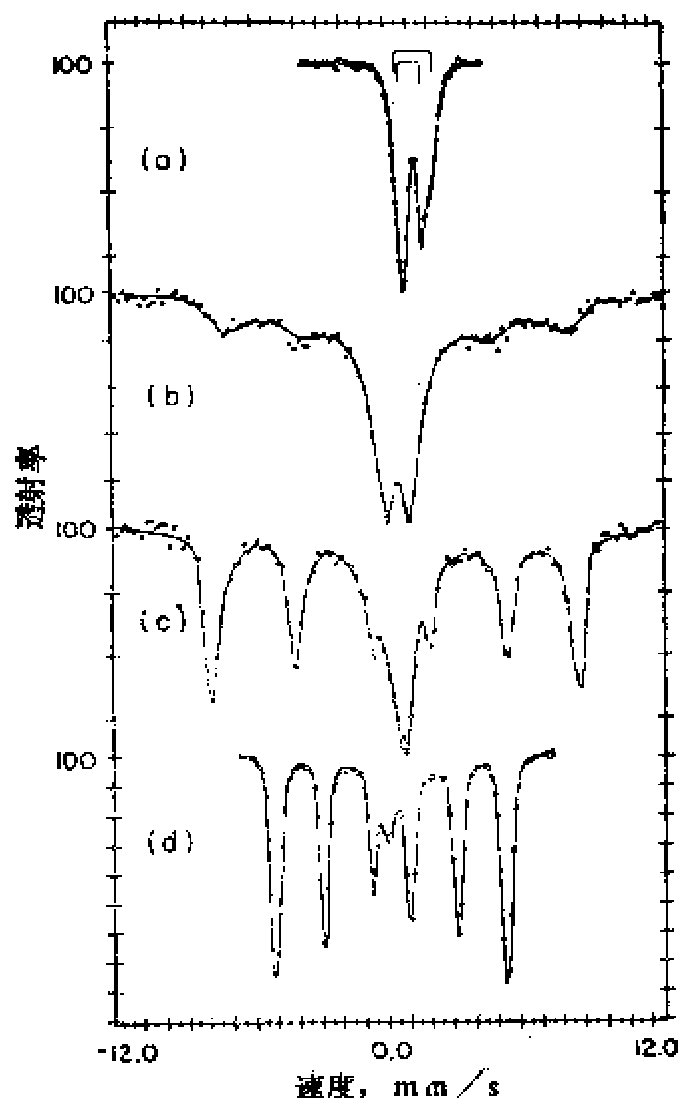


图 5-10 SiO_2或Al_2O_3上Fe的典型穆斯堡尔谱

(a)—0.1～5(wt)% Fe还原态；(b)—5～15(wt)% Fe氧化态；(c)—5～15(wt)% Fe氧化态(77K)；(d)—5～15(wt)% Fe还原态

因此，如图5-10(c)所示在低温条件下双峰面积下降、六线谱面积增大。Kunding等为了摘取α-Fe_2O_3颗粒大小分布，在假定易于磁有序化方向间的各向异性势垒与颗粒大小无关的条件下，分析了温度与谱图中顺磁性部分对反铁磁性部分的相对面积之间的关系[66]。因为这一工作指出了穆斯堡尔谱对磁有序化相

的颗粒大小的灵敏性，因此它是十分重要的。然而 Suzdalev[105] 观察到磁性有序化到超顺磁性的 α-Fe_2O_3转换，与 Kunding等采用的超顺磁模型完全不一致。对于某一颗粒大小的分布来说，总会存在着一些其自旋取向改变时间与核的 Larmor 进动时间具有相同数量级的颗粒，这会引起顺磁性谱线产生相当大的展宽。Suzdalev认为由图5-10(b)对图5-10(c) 所展示的温度效应，不是因为超顺磁性、而是由于磁有序化临界体积依赖于温度的关系，也就是说临界体积以下自旋变为完全去耦[105]。α-Fe_2O_3和α-FeOOH的这种行为与铁磁性铁的理想超顺磁性行为正好相反[106]。

目前Mϕrup等已发表了一个研究超顺磁性效应的新模型和方法[107]。他们证明包括围绕在易磁化方向上汇集的、小的热起伏在内的小颗粒磁行为模型，能非常好地说明不对称谱线的加宽和超过临界尺寸颗粒的超精细场的变化。用这种模型对于数据拟合是特别有意义的。这是因为使得有可能计算低于完成超顺磁弛豫所需温度下的磁性异向能和颗粒体积。负载催化剂的颗粒大小、颗粒结构和颗粒表面对磁分裂谱的影响可能很复杂，然而尤其当使用外加磁场帮助说明时，有可能获得有关3～5nm催化剂颗粒的重要信息。

虽然人们感兴趣的是图5-10的频谱本身，但它也给我们提供了这样一种背底，即当铁与其它第Ⅷ族金属负载于SiO_2和Al_2O_3上时，对比此背底可以观察到铁的明显行为。已经出现了许多负载混合金属簇的穆斯堡尔研究[7-10]，图5-11和图5-12总结的很多突出特点取材于Garten[10]有关FePd和FePt体系的研究工作。

人们早已熟知，含有多于一种金属的非常小的金属颗粒与纯金属组分相比、在催化选择性上能显示出惊人的变化[108]。

然而当把两种金属置于同一担体之上时，还没有方法担保两种金属之间的亲密混合。此外，当颗粒处于毫微米范围时，要从未混合的金属颗粒中区分出混合的金属颗粒的实验是特别困难的。图5-11展示出对0.1%Fe、4.75%Pd/η·Al_2O_3($245m^2/g$)浸以酸性$PdCl_2$溶液后，干燥、焙烧之后再以浓集^{57}Fe(93%)的硝酸铁溶液浸渍Pd-ηAl_2O_3粉，然后再干燥和焙烧[10]。Al_2O_3上Fe^{2+}的典型频谱见图5-11(a)，呈高四极分裂和欠缺的反铁磁有序化，后者指示铁的高度分散性。但是，在室温下经对催化剂抽真空再暴露于H_2中，产生图5-11(b)。位于2mm/s处的宽峰无疑正好是－Fe^{2+}的四极双峰的右半峰，但还有－IS＝0.29 mm/s(^{57}Co-Cr)的强不对称双峰，此第二个双峰几乎等于在673K、H_2中还原1 h的低含铁体相FePd合金产生的双峰。有报告说[109]该峰的IS值接近于0.34mm/s(^{57}Co-Cr)。FePd合金的四极分裂是由表面上铁原子的非立方环境引起的。单独H_2吸附测量表明金属的分散度为54%，相当于2.5nm的颗粒。当将此样品经973K、H_2中还原2 h仔细烧结，其分散度下跌到11%（颗粒大小约14.2nm）。再在室温下暴露于氧气中，便产生了图5-11(c)。在此我们看到仅仅是被氧化的铁产生一形状如图5-11(a)的宽双峰，但颗粒内部的铁却仍然保持还原态，抽空此样品后，在室温下暴露于H_2中再还原其表面铁。穆斯堡尔参数独立地提供了强有力的证据，表明几乎全部铁都与Pd呈亲密接触状，对Pd存在下Fe的可逆氧化-还原行为与Al_2O_3或SiO_2载0.1(wt)%Fe的化学行为加以比较，令人信服地证明铁处于Pd的影响范围之内。

Garten把穆斯堡尔效应用于探测氧化物担体上负载含铁簇团的表面组成[10]，图5-12展示了这方面的结果，样品为用顺序浸渍法先浸Pt后浸Fe制得的0.1%Fe·2%Pt/SiO_2。谱（a）

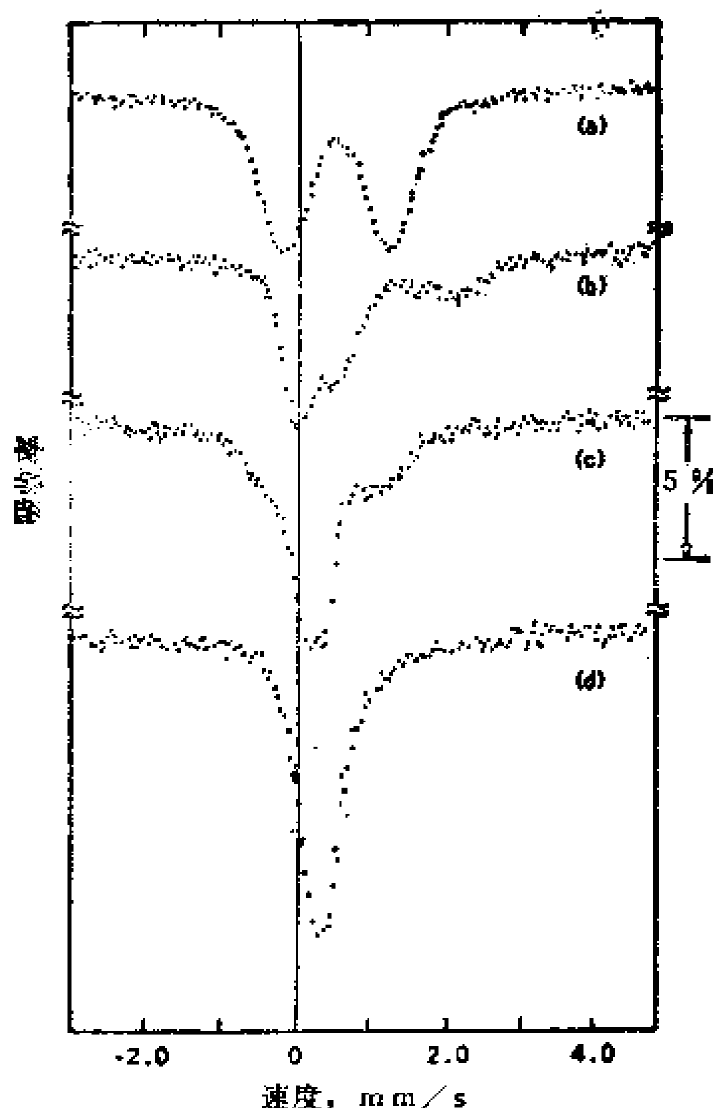


图 5-11 共浸的0.1% Fe-4.75% Pd/η-Al_2O_3催化剂的氧化-还原行为

(a)—673K还原1h、抽空，298K暴露于O_2；(b)—接(a)处理后抽空，298K暴露于H_2；(c)—973K还原2h、抽空，298K暴露于O_2；(d)—接(c)处理后抽空，在298K暴露于H_2

是还原态样品被烧结到分散度为15%（颗粒大小为10nm），经后续处理之后此值不变。因为铁处在FePt颗粒的体相中，所以绝大部分的铁给出一中央主峰；但存在四极分裂的表面组分

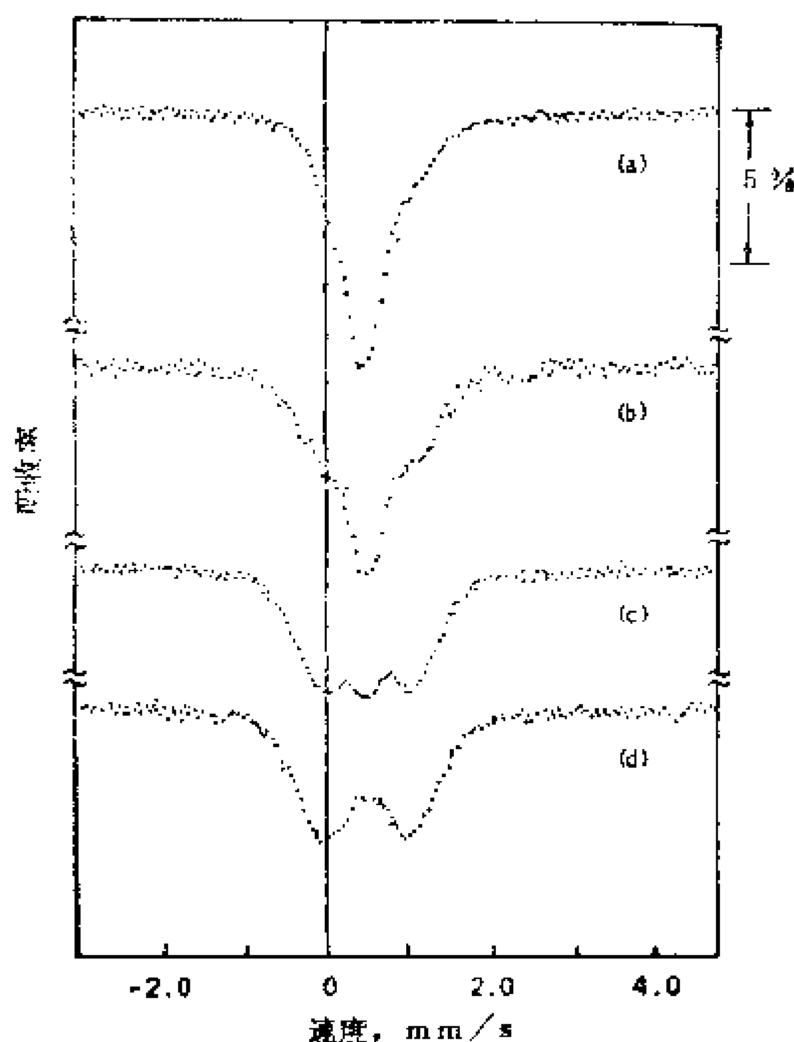


图 5-12 0.1%Fe—2%Pt/SiO_2的穆斯堡尔谱[13]
(同一样品连续实验)

(a)—573K氦处理1h，在此温度下通入100%H_2、于97K还原2h；
(b)—抽空后在298K暴露于O_2；
(c)—773K O_2处理2h、还原1h，573K抽空、298K暴露于O_2；
(d)—873K O_2处理2h、还原1h，573K抽空、298K暴露于O_2

也是颇为明显的。正如从图 5-11$_{(c)}$预期的那样，当把给出 5-12$_{(a)}$ 图的样品在室温下暴露于O_2时，有可能将略微在表面之下的铁氧化，但不能氧化体相中全部的铁。以后的5-12$_{(c)}$和5-12$_{(d)}$

两谱表明样品在高温下暴露于O_2，继之在573K、H_2中还原1h后再在室温下暴露于O_2后重新氧化表面层的结果。这一谱图清楚地说明：正如从氧在铁上的高吸附热所预料的那样，在高温下增多FePt颗粒在氧中的暴露时间，结果导致铁富集于表面。它也证实了还原时间和温度足以使体相中的颗粒得到还原，但还不足以使铁作有效扩散而离开表面；然而，在973K还原样品之后（此时扩散已经充分到足以允许铁迁移）重又产生谱5-12(a)。

Garten和Vannice在使用负载的Fe-Pt簇进行CO和H_2催化合成烃的研究工作中[110]作了两点补充：第一，当Fe和Pt在Al_2O_3上结合时，所有的Fe只在一定的限制条件下和Pt接触；第二，铂簇中含铁稀少时表现出纯Pt的催化活性，这可能是因为Pt倾向于从Fe夺取电子。这一结果和早先引证的其它结果对于负载的混合金属簇的研究特别重要。当已知形成了混合金属簇时，则只有在此试用催化剂体系毁坏时才应废弃。因为并不总能形成簇团，所以必须探寻检测它们的方式，就含铁金属簇来说，穆斯堡尔谱是一种理想的手段。

全面描述催化剂的表面，不仅需要有组成方面的知识，而且应有结构的知识。因此，Dumesie、Topsφe和Boudart在测定非常小颗粒的表面结构方面的成功是特别引人注目的。他们的工作涉及到在MgO负载铁催化剂上合成氨[111-115]。含1～40(wt)% Fe(约有50%的含铁被还原为1.5—30nm的金属铁颗粒）催化剂的动力学研究说明：由于最小颗粒具有最小的转换率，所以此合成反应是结构灵敏的。但是他们也还发现，这一催化剂在670K经氨预处理生成氮化铁，接着氮化铁在相同温度下在$3H_2$:$1N_2$的合成气中分解，从而导致小铁颗粒的转换率显著上升。大颗粒却不然。氨处理后继之以氢短促还原，尽管金属

Fe颗粒的大小保持相同，CO化学吸附量还是略有下降；但是当氨处理后以H_2长时间还原处理，退火后其活性则增高。综合一起考虑，可以从这些结果认定铁表面的结构变化是由于氨生产的转换率的变化引起的。为了解释这种可能性，作者求助于穆斯堡尔效应研究铁颗粒的磁性质。在所研究的颗粒大小范围内，每一颗粒都是一个单磁畴。如果在给定温度下磁化方向相对于Larmor进动时间迅速变化，则铁将会在穆斯堡尔谱上显示出超顺磁性；如果各向异性能量势垒相对于 kT 为高，则会得到正常六线铁磁性频谱。考虑各向异性能量的来源时，作者得到的结论是：或者由于颗粒形状、或者由于晶体结构，表面各向异性能大大地高于磁各向异性能。已经证实表面各向异性能是产生六线铁谱的原因，H_2吸附则降低表面各向异性能，从而减少了铁的磁性分裂。低温磁化率实验中业已确证了磁化强度的表面灵敏度。最后当考虑到表面各向异性能和涉及到铁表面上各活性中心对称性的相对CO吸取量时，可得出以下结论：合成氨反应的结构灵敏度是由于有七个最近邻接者的Fe活性中心的数目发生变化引起的。这一论证包括采用多种技术测量，并且在各方面得到了证实，此外也还受到673K、N_2中优先形成Fe(111)面结果的支持[116]。体心立方结构的（111）面，是具有七个最大数目近邻的Fe中心点的晶面，因此Brill和Kurzidim[117]指出，当Fe表面被处理到利于形成（111）面时，氨合成的反应速度比较快。这一工作的全面评价需要仔细研读原文，它很好地阐明了把实验技术与深邃的思想分析有效结合起来的效益与要求。

虽然多数穆斯堡尔效应的催化应用采用“平缓”同位素^{57}Fe、^{119}Sn和^{151}Eu，但近期Clausen和Good使用^{99}Ru的工作表明，在使用别的同位素当中遇到的其它实验困难很可值得努

力。^{99}Ru穆斯堡尔效应所用的90keVγ-射线通过^{99}Rh的衰变产生，后者的半衰期为16天。市场中虽可购到辐射源，但是其价格高而寿命短，要求仔细设计实验以便最有效地累积信息。此外，高γ-射线能量还要求应将辐射源和吸收体保持在液氦温度4.2K以下。但是高能γ-射线也有个优点，就是射线通过玻璃时质量衰减并不严重，因此样品可在杜瓦瓶外预处理并封接于一玻璃安瓶中，然后再放入杜瓦瓶进行研究。有关SiO_2、Al_2O_3上的Ru和Y型分子筛中的Ru的研究结果表明了浸渍配合物与担体间的作用，当钌被还原到金属Ru时，小颗粒Ru与SiO_2间的键合弱的惊人[4,118]。对Ba稳定钌的NO还原催化剂的研究，差不多得到了最有催化意义的结果[119]。金属钌催化剂在还原性环境具有还原NO为N_2的优良活性和选择性，但是由于Ru在氧化环境会以RuO_4形式损失，因而也有一系列的缺点。Shelef和Gandhi报告催化剂中加入Ba以形成钌酸钡，结果Ru的损失大为减少而不损伤催化性能[120]。采用穆斯堡尔研究法对钌酸钡的形成程度和钡处理效果的衰减机理进行了检验，图5-13给出纯钌酸钡和经900℃迅速焙烧后的12%Ba--4%Ru/Al_2O_3催化剂的穆斯堡尔谱[119]。虽然^{99}Ru有一自旋3/2激发态和一自旋5/2基态，但基态的四极矩很小，以致四极作用仅影响该激发态，因此得一双峰。谱5-13(b)有一钌酸钡的宽而特征单峰，但此峰两边的每一肩都表明存在着一个四极双峰，它们的IS与QS恰和RuO的值良好匹配。试样置于一模拟自动排气装置中于973K处理10h，根据IS=0的穆斯堡尔单峰指示，全部钌被还原为金属Ru（注：对于Ru，ΔR/R为正，并且IS随吸收体核上的电子密度提高而增大）。最后值得指出的是，当催催化剂在进行气体还原的模拟排气装置与进行气体氧化的模拟排气装置（除CO以O_2代替外、其它组分都与还原气体装置相

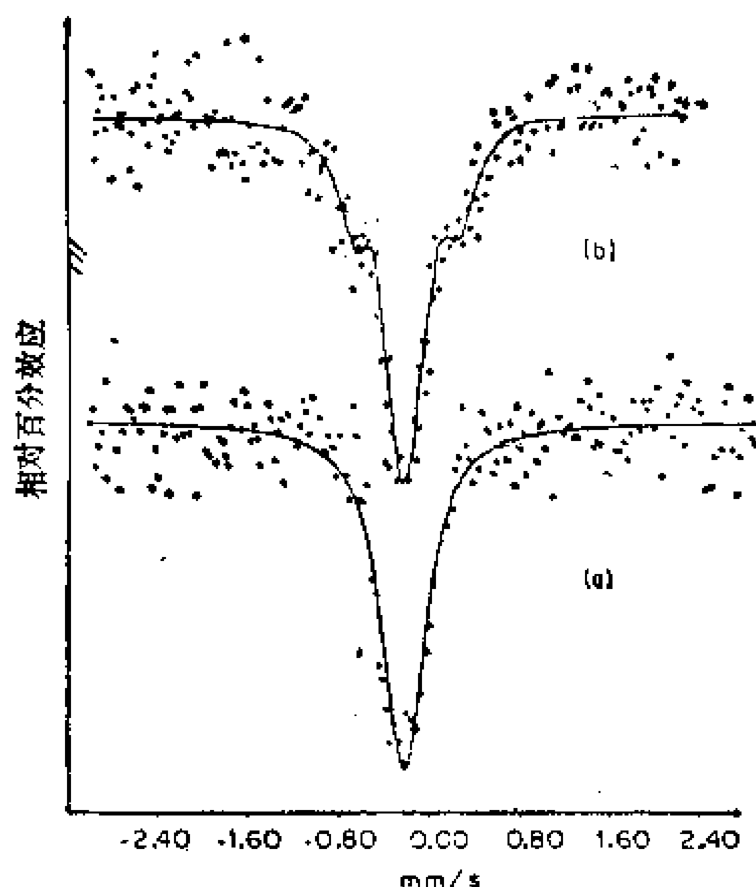


图 5-13 钌酸钡和Al_2O_3负载钡钌催化剂的穆斯堡尔谱[119]
(a)—钌酸钡；(b)—初始热固定后的12%Ba—40%Ru/Al_2O_3

同）之间循环时，引起钌酸钡量下降、催化剂氧化形的 RuO_2 量增大。这些数据解释了 Ba 处理过的催化剂的活性及其稳定性的损失。还原形时钌呈金属态，具有金属Ru 的典型催化性质；即使起初钌的大部分呈钌酸钡形式，由于氧化/还原循环引起的相分离释放出Ru、并使其被氧化为挥发性的 RuO_4。在得出这一结论的过程中，我们注意到了这一研究的成功取决于两点：穆斯堡尔效应对Ru化学的特效性和样品预处理的重要性。

即将结束负载型金属催化剂讨论之际，我们转而讨论负载

的“合金”及Gray和Farha有关链烷蒸气脱氢的铝酸锌负载Pt-Sn催化剂的课题[121]。Sn在此种体系中的唯象作用是稳定该催化剂以防止积碳中毒。用一含等摩尔Pt和Sn(富集^{119}Sn达90%)的溶液浸渍含略微过量ZnO的铝酸锌以制备催化剂，荷载的Pt和Sn为0.4(wt)%。因为在浸渍液中金属可以形成一种PtSn络合物，所以在此情况下可保证Pt与Sn混合均匀。为了达到想要强调的有关穆斯堡尔效应，揭示催化化学意义，在高达823K高温反应或预处理过程中原位收集穆斯堡尔谱。Gray和Farha介绍了一种适用于此类工作的特殊高温池，反应过程中和室温条件下催化剂的频谱示于图5-14。因为在高温下无反冲分数相当低，所以在室温下频谱数据收集时间可大为缩短，谱的质量得到提高。仔细比较原位谱与室温下所得谱，表明经过纯氩中骤冷淬火的催化剂能够保持穆斯堡尔频谱的性质（除了相对强度随T而变化以外）。因此多数数据都是从淬火后样品的频谱中收集得到的。实际上经对各反应条件下的结果进行检验后指出，淬火后的样品确实能够代表工作催化剂。图5-14(b)是这类催化剂的一个典型，它指出至少存在有三种不同状态的Sn。近0mm/s处的谱线是Sn^{4+}的特征线，大概是铝酸锡和氧氯化（正）锡的混合物，但不是SnO_2；4.4mm/s谱线代表Sn^{2+}四极分裂双峰的右峰；2mm/s谱线则为四极双峰的左峰。基于同质异能位移，此亚锡化合物不是SnO、而可能是铝酸锡。Pt不存在时，亚锡双峰的两峰强度相同。因此，因为未发现亚锡的强Goldanskii-Karayagin效应，所以在2mm/s处的附加强度指示的是一个第三化学态，基于同质异能位移、它应归属于PtSn合金。为了分析催化剂的这三个组分的相对量，必须知道它们的相对无反冲分数。在此项工作中，这些量通过对催化剂调剂小量氧气，并观察2.0mm/s和

4.4mm/s峰面积的减少和约0.2mm/s峰面积的增大而加以测定。此法的精确度虽然是建立在假定所有的Sn^{4+}具有相同的无反冲分数的基础上，但足可达到预期目的。此项工作的最显著结果示于图5-15，发现丁烯收率随时间增大到一不太大的极大值之后明显下降，部分亚锡离子的行为与此非常相似，PtSn合金浓度却基本不变。还发现亚锡离子浓度也跟踪丁烯收率与温度的关系，即达其最大值后不管Sn^{2+}浓度如何继续增高、由于裂解和氧化使得对丁烯的选择性下降。

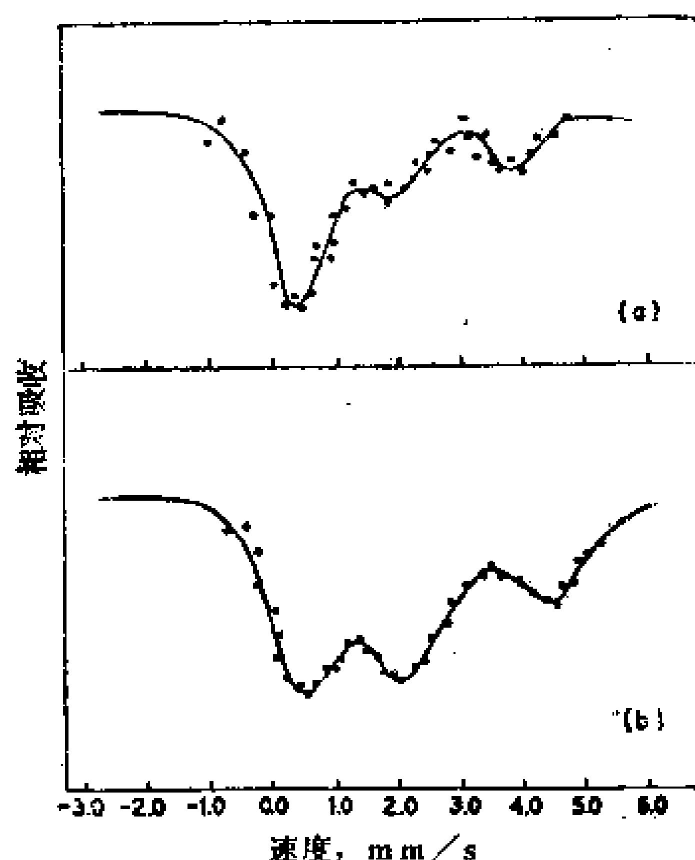


图 5-14　催化剂的穆斯堡尔谱[131]

(a)—550℃脱氢反应过程中的频谱；

(b)—高纯Ar气中冷却到室温后的频谱

丁烯活性与2^+价状态Sn的百分含量之间的平行关系以及催化活性要求有Pt存在的这一事实，促使Gray 和 Farha 对此催化反应提出了如下的氧化-还原顺序：



$$PtO_x + C_4H_{10} \longrightarrow Pt + C_4H_8 + H_2O \qquad (5\text{-}21)$$



$$Sn^{4+}O_2 + Pt \longrightarrow PtO_x + Sn^{2+}O \qquad (5\text{-}22)$$



$$Sn^{2+}O + ZnO \longrightarrow Sn^{4+}O_2 + Zn \qquad (5\text{-}23)$$



$$Zn + H_2O \longrightarrow ZnO + H_2 \qquad (5\text{-}24)$$

Pt-O化学配比不很确定，但Sn和Zn的氧化-还原则是精确指定的。特别值得注意的是，穆斯堡尔效应表明不出现藉 H_2O $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$的简单再氧化现象。对本体系这种行为的仔细考察表明，当负载的还原态Pt与氧化态Sn接触时，过量的 ZnO 抑制Sn^{4+}还原到Sn^{2+}，说明ZnO能把Sn^{2+}重新氧化到Sn^{4+}。含有大量PtSn合金和锡保持Sn^{4+}的催化剂，活性低且严重结焦。作者们提出，通过还原Sn^{4+}而使Pt 快速氧化为 PtO_x，基本上可以阻止还原态Pt的结焦。为了使Sn^{4+}得以再补充，必须有ZnO存在。由这些论证连同丁烯收率与Sn^{2+}百分含量之间的相互关系，可以认为在稳定态时，可还原的Sn^{4+}以Sn^{2+}状态存在（也就是说，$Sn^{4+} \longrightarrow Sn^{2+}$的反应比其逆反应快）。Pt、Sn、Zn之间所需化学接触的细节并未解决，但是作者们指出不能还原的Sn^{4+}，其IS比优良催化剂中的Sn^{4+}低。对于原位穆斯堡尔谱的应用和它所揭示的表面化学复杂性来说，这一研究具有特别重要的意义。但是如果不仔细地把频谱计算和催化剂行为耦联起来，就会被诱惑而得出若干错误的结论。

文献中还有许多其它阐明穆斯堡尔谱分析与催化现象间存在的不同程度偶联的报导。如前所述，1969年 Skalkina 等[11]曾报告了若干非负载的含铁或锡的混合氧化物的 QS 与其丙烯氨氧化催化活性之间的相互关系，所提供的数据表明，为了在这

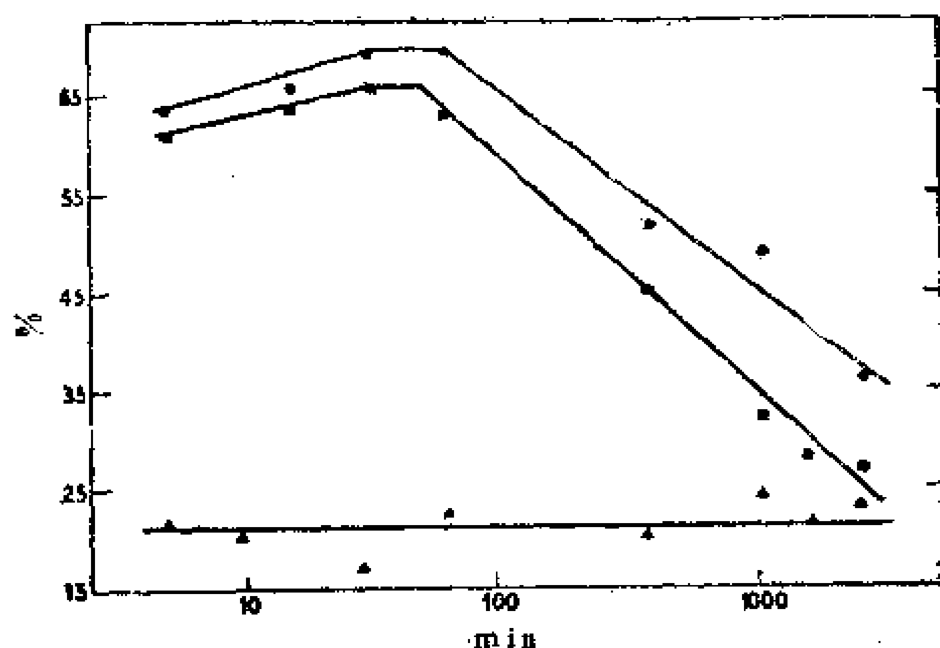


图 5-15 550℃丁烷脱氢后锡和丁烯相对浓度与反应时间的关系[121]

类催化剂上生成丙烯腈，其Fe^{3+}或Sn^{4+}有一最佳的QS值。Garten等在铁交换的丝光沸石（FeM）和Y型沸石（FeY）上进行了相同的研究，发现FeM生成丙烯腈的催化活性与选择性都高于FeY[122]。FeM中Fe^{3+}的QS值并不靠近Skalkina相关关系的最佳值，这很可能是表面离子的QS，而混合氧化物的QS是体相的值。但是在有吸附气体存在的FeM和FeY情况下，它们的穆斯堡尔谱清楚地表明了两种物质中铁离子的可亲近性是颇为不同的。FeM中Fe的高可亲近性无疑是产生丙烯腈和773K时$CO_2 + H_2 \longrightarrow CO + H_2O$反应的高活性的重要因素。FeM与FeY比较，表现出对丙烯腈比对CO_2有更高的选择性，这很可能是由于在Fe位置上的键合和对称性的差异造成的。

还有若干氧化物的研究用来探测引起催化剂化学发生变化的反应或吸附。Firsova等[123]利用^{119}Sn的穆斯堡尔效应研究

丁烯在Aerosil催化剂钼酸锡（Sn:Mo=2:1）上的部分氧化。真空723K老化后，该催化剂仅含有Sn^{4+}，丁烯在473K的不可逆吸附不改变穆斯堡尔谱，但是473K预吸附氧后再在不同温度下吸附丁烯，根据IS=3.33mm/s和QS=2.45mm/s的双峰证明，部分Sn^{4+}被还原为Sn^{2+}。在673K(反应温度)吸附丙烯，即使未预吸附O_2，Sn^{4+}也被还原为Sn^{2+}，然而负载在无钼Aerosil上的锡经过类似处理仍不能被还原到2+态。因此，穆斯堡尔谱直接证明了Mo、Sn间的氧化-还原有协同效应。因为Sn、Sb两种阳离子都有穆斯堡尔同位素，所以可直接观察到Sn—Sb氧化物上Sn和第二阳离子间的作用。Suzdalev等[124]的研究表明，氧化物晶格中的Sn^{4+}提高了Sb^{5+}/Sb^{3+}比，并且不论是有氧存在还是无氧存在，473K时丙烯的吸附都降低Sb^{5+}/Sb^{3+}、但并不影响Sn的氧化状态。

挑选Maksimov等[125,126]的工作作为本章讨论中研究氧化物催化化学的最后一例，他们的工作着重于原位分析，研究的催化剂对象是$^{57}Fe_{0.03}\cdot Co_{0.97}\cdot MoO_4$。把粉末样品撒布在薄窗小体积的Pyrex玻璃池子底部，玻璃池子则被封闭于一循环回路上。这种装置能在573K温度附近同时进行动力学和穆斯堡尔谱研究。为了便于研究松散的粉末样品（$25mg/cm^2$），谱仪操作以一种几何形式进行。催化实验之前和之后、以及即使是在450～500℃ O_2中延长退火之后，583K时催化剂的穆斯堡尔谱依然表现出一个单峰和一弱双峰，前者是占据立方对称位置的Fe^{3+}的典型峰，后者表示Fe^{2+}的四极双峰。在583K有反应气体（丙烯/氧=1/10）存在下，催化剂给出－Fe^{2+}含量增高的谱图。当中止反应时，Fe^{2+}强度的增强消失。这一诱导还原的反应，与将Fe加入$CoMoO_4$后测量到的电导变化和假定Mo^{6+}被还原到Mo^{5+}的反应模型是一致的。Mo^{6+}被还原到Mo^{5+}的反应

模型是依据丙烯的吸附和Mo^{6+}重被Fe^{3+}的还原所氧化而假定的。

这些数据令人信服的表明：这一催化剂中的铁在反应条件下受到反应气体混合物的影响。这种诱导反应态的催化作用，需要把它的存在与催化活性定量地联系起来加以验证。对氧化一还原反应来说，可用两种方法得到上述验证。稳态反应模型给出表面活性中心分数的表达式，后者被简化为一气相中氧化剂与还原剂之比跟动力学速度常数的函数，因此，各种反应混合物中表面的还原度可由动力学数据预测，然后与穆斯堡尔效应测量值进行比较。其次，较为直接的方法是表面物种的非稳态弛豫速度可与气相物种的弛豫速度加以比较。从所观察到的这些具有重要催化意义的试验现象当中，还没有一个达到成功的程度，但是从催化剂化学的原位穆斯堡尔谱学评价应用的增多，可以预期取得上述成功的结果。

在多数但不是各种场合下，催化吸附体化学的透射研究可可以解释催化现象的穆斯堡尔测算，至少辐射源、背散射、漫反射实验值得简短一叙。本章的实验方法部分已经提到过许多有关催化剂的辐射源实验，源实验的优点可能包括甚为方便的化学灵敏度和较高的表面灵敏度。Simmons等[127]对钴表面的阳极行为和阴极行为进行过原位研究，他们报告厚度为2～50nm^{57}Co表面层的穆斯堡尔谱是极化电压的函数。该实验也可以跟踪阴极还原钴到金属态和在阳极形成的钝态层上Co^{2+}、Co^{3+}量的变化，但因为可能有由于电子捕获引起的"后效应"，所以不可能定量分析Co^{3+}的量。

如前讨论，背散射的几何条件涉及由于后续转换、或俄歇电子发射、或X射线发射所引起的γ-射线共振吸收的检测，并可用适宜的检测方法得到相对表面灵敏度。通过探测离开表面

几乎不损失能量的电子，Bonchev等[86]已经大大提高了这一方法的表面灵敏度。他们对曝露于溴蒸气的Sn进行了研究，结果表明只有最外表面层的$SnBr_4$显示最高动能的电子，表面下发送的电子损失了能量、为低动能电子，仅表现为β-Sn谱。Petrera等[128]晚近的实验表明，如果仔细把^{57}Fe沉积在表面上，即或没有能量灵敏的电子探测，转换电子穆斯堡尔谱也能探测单层量。

最后，当电子过程或分子过程和核进动的时间标度相同时，可能发生的特殊效应值得引起注意。这方面的顺磁弛豫前已讨论。如果固体中电子在穆斯堡尔原子的两种不同氧化态间的跳跃时间很短，也有可能检测这种电子跳跃；如若在核受激态期间穆斯堡尔原子的氧化态变更多次，穆斯堡尔谱记录到的就是其平均价态；假如跳跃时间相对于核衰变期是缓慢的，则可看到两种不同的状态。例如，某些铕的金属间化合物[129]和和掺入CoO中的^{57}Co就显示出这样的行为。穆斯堡尔原子以核衰变时间标度进行的移动（即扩散）表现为谱线加宽。Singwi和Sjo-Lander[131]已提出了这一效应的理论，扩散率需要10^{-8} cm^2/s数量级。Suzdalev等应用这一现象研究了锡在不同大小孔的硅胶上和丝光沸石上的原子运动[62]，与表面强键合的SnO不以穆斯堡尔时间标度扩散，但较为弱键合的$SnO_2 \cdot nH_2O$则表现为在大孔中的运动高于小孔中运动。

5.5. 小　结

穆斯堡尔谱是进行催化研究的一种很好的手段，具有能反映复杂体系中单一元素的氧化态、化学键、原子环境对称性、磁有序化、晶格动力学等性质的本领；但是也有缺点，主要是其最佳应用仅限于Fe、Sn和Eu。不过，现在已经对Sb、Te、

Ru、Au和Co进行了重要的实验；并且已有关于在体系中掺杂穆斯堡尔探针原子可能性的报导。作为一种催化剂的研究技术，穆斯堡尔谱已经结束了它的探索阶段而日臻成熟，在认识负载合金型催化剂、合成氨催化剂、部分氧化的复合氧化物催化剂等方面作出了坚实的贡献。可以预期在今后的多相催化研究中，其最重要的优点——揭示催化剂原位催化化学的本领——必将在定量应用方面发挥更大的作用。

文　献

[1] Mössbauer, R. L., *Z. Phys.* **151**, 124 (1958).
[2] Mössbauer, R. L., *Naturwissenschaften* **45**, 538 (1958).
[3] Ross, P. N., Jr., and Delgass, W. N., *J. Catal.* **33**, 219 (1974).
[4] Clausen, C. A., and Good, M. L., *J. Catal.* **38**, 92 (1975).
[5] Garten, R. L., Delgass, W. N., and Boudart, M., *J. Catal.* **18**, 90 (1970).
[6] Delgass, W. N., Garten, R. L., and Boudart, M., *J. Chem. Phys.* **50**, 4603 (1969).
[7] Bartholomew, C. A., and Boudart, M., *J. Catal.*, **29**, 278 (1973).
[8] Garten, R. L., and Ollis, D. F., *J. Catal.* **35**, 232 (1974).
[9] Garten, R. L., *J. Catal.* **43**, 18 (1976).
[10] Garten, R. L., *in* "Mössbauer Effect Methodology" (I. J. Gruverman and C. W. Seidel, eds.), Vol. 10, p. 69. Plenum, New York, 1976.
[11] Skalkina, L. V., Suzdalev, I. P., Kolchin, I. K., and Margolis, L. Ya *Kinet. Katal.* 10, 456 (1969).
[12] Hobson, M. C., Jr., *Nature (London)* **214**, 79 (1967).
[13] Delgass, W. N., Garten, R. L., and Boudart, M., *J. Phys. Chem.*, 73, 2970 (1969).
[14] Topsøe, H., and Boudart, M., *J. Catal.* **31**, 346 (1973).
[15] Muir, A. H., Jr., Ando, K. J., and Coogan, H. M., "Mössbauer Effect Data Index 1958–1965." Wiley (Interscience), New York, 1966.
[16] Stevens, J. G., and Stevens, V. E., "Mössbauer Effect Data Index Covering the 1966–1968 Literature." Plenum, New York, 1975. (Volumes also available for 1969, 1970, 1971, 1972, 1973, and 1974 literature.)
[17] e. g., Stevens, J. G., and Bowen, L. H., *Anal. Chem. Annu. Rev.* **48**, 232R (1976).
[18] "Mössbauer Effect Methodology" (I. J. Gruverman, ed.), Vols. 1–10. Plenum, New York, 1965–1976.
[19] Delgass, W. N., and Boudart, M., *Catal. Rev.* **2**, 129 (1968).
[20] Gol'danskii, V. I., and Suzdalev, I. P., *Russ. Chem. Rev.* 39, 609 (1970).
[21] Hobert, H., and Arnold, D., *Z. Chem.* 9, 410 (1969).
[22] Hobson, M. C., Jr., *Adv. Colloid Interface Sci.* **3**, 1 (1971).
[23] Gager, H. M., and Hobson, M. C., Jr., *Catal. Rev.—Sci. Eng.* **11**, 117 (1975).
[24] Gol'danskii, V. I., Maksimov, Yu, M., and Suzdalev, I. P., *Proc. Int. Conf. Mössbauer Spectrosc., Cracow*, Vol. 2, 163 (1975).
[25] Dumesic, J. A., and Topsøe, H., *Adv. Catal.* 26, 121 (1976).
[26] Wertheim, G. K., "Mössbauer Effect, Principles, and Applications." Academic Press, New York, 1964.

[27] "An Introduction to Mössbauer Spectroscopy" (L. May. ed.). Plenum. New York. 1971.
[28] Frauenfelder, H., "The Mössbauer Effect." Benjamin, New York, 1963
[29] Greenwood, N. N., and Gibb, T. C., "Mössbauer Spectroscopy." Chapman & Hall, London, 1971.
[30] Weisskopf, V., and Wigner, E., *Z. Phys.* **63**, 54 (1930); **65**, 18 (1930).
[31] Debrunner, P. G., and Fraunfelder, H., *in* "An Introduction to Mössbauer Spectroscopy" (L. May, ed.), p. 1. Plenum, New York, 1971.
[32] Lipkin, H. J., *Ann. Phys. (N.Y.)* **18**, 182 (1962).
[33] Margulies, S., and Ehrman, J. R., *Nucl. Instrum. Methods* **12**, 131 (1961).
[34] Shirley, D. A., Kaplan, M., and Axel, P., *Phys. Rev.* **123**, 816 (1961).
[35] Shirley, D. A., *Rev. Mod. Phys.* **36**, 339 (1964).
[36] Erickson, N. E., *in* "The Mössbauer Effect and Its Application in Chemistry" (Rolf, H. Herber ed.), p. 86, American Chemical Society, Washington, D.C., 1976.
[37] Simanek, E., and Sroubeck, Z., *Phys. Rev.* **163**, 275 (1967).
[38] Löwdin, P. O., *J. Chem. Phys.* **18**, 365 (1950).
[39] Knoble, D. W., Josephson, W. D., and Roberts, L. D., *Physica (Utrecht)* **69**, 87 (1973).
[40] Tricker, M. J., *Inorg. Chem.* **13**, 742 (1974).
[41] Josephson, B. D., *Phys. Rev. Lett.* **4**, 341 (1960).
[42] Kalvius, G. M., *Proc. Conf. Hyperfine Interact. Excited Nuclei, Rehovot/Jerusalem* **2**, 523 (1971).
[43] Somorjai, G. A., "Principles of Surface Chemistry," p. 99. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1972.
[44] Travis, J. C., *in* "An Introduction to Mössbauer Spectroscopy" (L. May, ed.), p. 75. Plenum, New York, 1971.
[45] Ruby, S. L., and Flinn, P. A., *Rev. Mod. Phys.* **36**, 351 (1964).
[46] Gabriel, J. R., and Ruby, S. L., *Nucl. Instrum. Methods* **36**, 23 (1965).
[47] Dunlap, B. D., *in* "Mössbauer Effect Data Index Covering the 1970 Literature" (J. G. Stevens and V. E. Steven, eds.), p. 25. IFI Plenum, New York, 1972.
[48] Greenwood, N. N., and Gibb, T. C., "Mössbauer Spectroscopy," p. 75. Chapman & Hall, London, 1971.
[49] Gibb, T. C., Greatrex, R., and Greenwood, N. N., *J. Chem. Soc. A* p. 890 (1968).
[50] Pfannes, H.-D., and Gonser, U., *Appl. Phys.* **1**, 93 (1973).
[51] Burton, J. W., Frauenfelder, H., and Godwin, R. P., "Applications of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid State Physics," p. 73. IAEA, Vienna, 1966.
[52] Suzdalev, I. P., Plachinda, A. S., and Markov, E. F., *Sov. Phys.—JETP* **26**, 897 (1968).
[53] Bancroft, G. M., and Platt, R. H., *Adv. Inorg. Radiochem.* **15**, 59 (1972).
[54] Artman, J. O., Muir, A. H., and Wiedersich, H., *Phys. Rev.* **173**, 337 (1968).
[55] Ingalls, R., *Phys. Rev.* **128**, 1155 (1962).
[56] Sternheimer, R. M., *Phys. Rev.* **130**, 1423 (1963).
[57] Ingalls, R., *Phys. Rev. A* **133**, 787 (1964).
[58] Breck, D. W., "Zeolite Molecular Sieves," Wiley, New York, 1974.
[59] Greenwood, N. N., and Gibb, T. C., "Mössbauer Spectroscopy," p. 66. Chapman & Hall, London, 1971.
[60] Gonser, U., *Z. Metallkd.* **57**, 85 (1966).
[61] Banerjee, S. K., O'Reilly, W., and Johnson, C. E., *J. Appl. Phys.* **38**, 1289 (1967).
[62] Wertheim, G. K., "Mössbauer Effect Principles and Applications," p. 80. Academic Press, New York, 1964.
[63] Johnson, C. E., Ridout, M. S., and Cranshaw, T. E., *Proc. Phys. Soc. London* **81**, 1079 (1963).

[64] Dannon, J., *in* "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy" (V. I. Gol'danskii and R. H. Herber, eds.), p. 160, Academic Press, New York, 1968.

[65] Gonser, U., *in* "An Introduction to Mössbauer Spectroscopy" (L. May, ed.), p. 164, Plenum, New York, 1971.

[66] Kundig, W., Bommel, H., Constabaris, G., and Lindquist, R. H., *Phys. Rev.* **142**, 327 (1966).

[67] Wickman, H. H., Klein, M. P., and Shirley, D. A., *Phys. Rev.* **152**, 345 (1966).

[68] Wickman, H. H., *in* "Mössbauer Effect Methodology" (I. J. Gruverman, ed.), Vol. **2**, p. 39, Plenum, New York, 1966.

[69] Makarov, V. A., Granovskii, E. B., Makarov, E. F., and Povitskii, V. A., *Phys. Status Solidi A* **14**, 331 (1972).

[70] Wertheim, G. K., *Phys. Today* **20**, 31 (1967).

[71] Riesenman, R., Steger, J., and Kostiner, E., *Nucl. Instrum. Methods* **72**, 109 (1969).

[72] Spijkerman, J. J., *in* "An Introduction to Mössbauer Spectroscopy" (L. May, ed.), p. 23, Plenum, New York, 1971.

[73] *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Misc. Publ.* No. 260-13 (1967).

[74] DeVoe, J. R., ed., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Tech Note* No. 276, p. 84 (1966).

[75] Fritz, R., and Schulze, D., *Nucl. Instrum. Methods* **62**, 317 (1963).

[76] Flinn, P. A., *Rev. Sci. Instrum.* **34**, 1422 (1963).

[77] Walker, J. C., *in* "Hyperfine Interactions" (A. J. Freeman and R. B. Frankel, eds.), p. 650, Academic Press, New York, 1967.

[78] Burton, J. W., and Godwin, R. P., *Phys. Rev.* **158**, 218 (1967).

[79] Clausen, B. S., Topsøe, H., Mørup, S., and Candia, R., *J. Phys. (Paris)* **37**, C6-249 (1976).

[80] Benczer-Koller, N., *in* "Platinum Group Metals and Compounds" (O. V. Rao, ed.), p. 138, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971.

[81] Shirley, D. A., *Phys. Rev.* **124**, 354 (1961).

[82] Wertheim, G. K., *Acc. Chem. Res.* **4**, 373 (1971).

[83] Dezi, I., and Molnar, B., *Nucl. Instrum. Methods* **54**, 105 (1967).

[84] Housley, R., Erickson, N. E., and Dash, J. D., *Nucl. Instrum. Methods* **27**, 29 (1964).

[85] Swanson, K. R., and Spijkerman, J. J., *J. Appl. Phys.* **41**, 3155 (1970).

[86] Bonchev, Z. W., Jordano, A., and Minkova, A., *Nucl. Instrum. Methods* **70**, 36 (1969).

[87] Huffman, G. P., *Nucl. Instrum. Methods* **137**, 267 (1976).

[88] Herber, R. H., and Hazony, Y., *in* "Physical Methods of Chemistry" (A. Weissberger and B. W. Rossiter, eds.), Vol. 1, p. 215, Wiley (Interscience), New York, 1970.

[89] Delgass, W. N., Chen, L.-Y., and Vogel, G., *Rev. Sci. Instrum.* **47**, 968 (1976).

[90] Kalvius, M., *in* "Mössbauer Effect Methodology" (I. J. Gruverman, ed.), Vol. 1, p. 163, Plenum, New York, 1965; G. M. Kalvius, T. E. Katila, and O. V. Lounasmaa, *in* "Mössbauer Effect Methodology" (I. J. Gruverman, ed.), Vol. 5, p. 23, Plenum, New York, 1969.

[91] Dalla Betta, R. A., and Boudart, M., *in* "Catalysis" (J. W. Hightower, ed.), Vol. **2**, p. 1329, North-Holland Publ., Amsterdam, 1973.

[92] Bartholomew, C. A., Ph.D. Thesis, Stanford Univ., Stanford, California, 1973; see also ref. 7.

[93] Shenoy, G. K., *in* "Mössbauer Effect Methodology" (I. J. Gruverman, C. W. Seidel, and D. K. Dieterly, eds.), p. 277. Plenum, New York, 1974.
[94] Davidon, W. C., Rep. ANL-5990 (Rev 2), Argonne Natl. Lab., Lemont, Illinois (1966).
[95] Lin, T. M., and Preston, R. S., *in* "Mössbauer Effect Methodology" (I. J. Gruverman, C. W. Seidel, and D. K. Dieterly, eds.), Vol. 9, p. 205. Plenum, New York, 1976.
[96] Topsøe, H., Dumesic, J. A., and Boudart, M., *J. Catal.* **28**, 477 (1973).
[97] Emmett, P. H., and Brunauer, S. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1553 (1937); **62**, 1732 (1940).
[98] Hosemann, R., Preisinger, A., and Vogel, W., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **70**, 796 (1966).
[99] Hosemann, R., Lemm, K., Schonfeld, A., and Wilke, W, *Kolloid-Z. Z. Polym.* **216/217**, 103 (1967).
[100] Hosemann, R., *Chem.-Ing.-Tech.*, **42**, 1252, 1325 (1970).
[101] Topsøe, H., and Boudart, M., *J. Catal.* **31**, 346 (1973).
[102] Flinn, P. A., Ruby, S. L., and Kehl, W. L., *Science* **143**, 1434 (1964).
[103] Biloen, P., and Pott, G. T., *J. Catal.* **30**, 169 (1973).
[104] Cimino, A., and DeAngelis, B. A., *J. Catal.* **36**, 11 (1975).
[105] Suzdalev, I. P., *Proc. Conf. Appl. Mössbauer Eff., Tihany, Hung., 1969* p. 193 (1971).
[106] Afansiev, A. M., Suzdalev, I. P., and Manikin, E. A., *Proc. Conf. Appl. Mössbauer Eff., Tihany, Hung., 1969* p. 184 (1971).
[107] Mórup, S., Topsøe, H., and Lipka, J., *J. Phys.* (*Paris*) 37, C6-287 (1976).
[108] Sinfelt, J. H., *J. Catal.* **29**, 308 (1973).
[109] Qaim, S. M., *Proc. Phys. Soc. London* **90**, 1065 (1967).
[110] Garten, R. L., and Vannice, M. A., *J. Mol. Catal.* **1**, 201 (1975–1976).
[111] Boudart, M., Delbouille, A., Dumesic, J. A., Khammouma, S., and Topsøe, H., *J. Catal.* 37, 486 (1975).
[112] Dumesic, J. A., Topsøe, H., Khammouma, S., and Boudart, M., *J. Catal.* 37, 503 (1975).
[113] Dumesic, J. A., Topsøe, H., and Boudart, M., *J. Catal.* 37, 513 (1975).
[114] Boudart, M., Topsøe, H., and Dumesic, J. A., *in* "The Physical Basis for Heterogeneous Catalysis" (E. Drauglis and R. I. Jaffee, eds.), p. 337. Plenum, New York, 1975.
[115] Boudart, M., Dumesic, J. A., and Topsøe, H., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 74, 806 (1977).
[116] Brill, R., Richter, E. L., and Ruch, E., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 882 (1967).
[117] Brill, R., and Kurzidim, G., *Colloq. Int. C.N.R. Sci.*, **187**, 99 (1969).
[118] Clausen, C. A., and Good, M. L., *Inorg. Chem.* **16**, 816 (1977).
[119] Clausen, C. A., and Good, M. L., *J. Catal.* **46**, 58 (1977).
[120] Shelef, M., and Gandhi, H. S., *Platinum Met. Rev.* **18**, 2 (1974).
[121] Gray, P. R., and Farha, F. E., *in* "Mössbauer Effect Methodology" (I. J. Gruverman and C. W. Seidel, eds.), Vol. 10, p. 47. Plenum, New York, 1976.
[122] Garten, R. L., Gallard-Nechtschein, J., and Boudart, M. *Ind. Eng. Chem., Fundam.* **12**, 299 (1973).
[123] Firsova, A. A., Khovanskaya, N. N., Tsyganov, A. D., Suzdalev, I. P., and Margolis, L. Ya., *Kinet. Katal.* 12, 792 (1971).
[124] Suzdalev, I. P., Firsova, A. A., Aleksandrov, A. V., Margolis, L. Ya., and Baltrunas, D. A., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **204**, 408 (1972).
[125] Maksimov, Yu, V., Suzdalev, I. P., Gol'danskii, V. I., Krylov, O. V., Margolis, L. Ya., and Nechitailo, A. E., *Chem. Phys. Lett.* **34**, 172 (1975).
[126] Maksimov, Ya. V., Suzdalev, I. P., Gol'danskii, V. I., Krylov, O. V., Margolis, L. Ya., and Nechitailo, A. E., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **221**, 880 (1975).
[127] Simmons, G. W., Kellerman, E., and Leidheiser, H., Jr., *J. Electrochem. Soc.* **123**, 1276 (1976).

[128] Petrera, M., Gonser, U., Hasmann, V., Keune, W., and Lauer, J., *J. Phys. (Paris)* **37**, C6-295 (1976).
[129] Bauminger, E. R., Froindlich, D., Nowik, I., Ofer, S., Felner, I., and Mayer, I., *Phys. Rev. Lett.* **30**, 1053 (1973).
[130] Song, C., and Mullen, J. G., *Phys. Rev. B* **14**, 2761 (1976).
[131] Singwi, K. S., and Sjolander, A., *Phys. Rev.* **120**, 1093 (1960).

第六章　电子自旋共振波谱

6.1. 引　　言

电子自旋共振（ESR）技术已经广泛地用于研究各种固体表面上的顺磁性物种。这些物种可以是负载的金属离子、表面缺陷，或者是被吸附的分子、离子等。当然，每一表面组织必须具有一个或多个未偶电子，但除此而外，其它如自旋-自旋作用、晶体场作用、以及弛豫时间等因素，也都会对ESR谱产生重要的影响。从ESR数据中可能得到的信息量，可以由简单地确证一种未知顺磁物种的存在，到详细描述表面络合物的键合与取向。对于催化化学家来说，高灵敏度十分重要，它可为研究低浓度活性中心提供一门专属技术。在某些情况下检测出了未意料到的氧化态，而在另外的工作中则鉴别出了通常所说的中间产物。例如，通过机理研究和导电性测量常常推断有氧阴离子O_2^-和O^-存在，现在，这两个物种已经由ESR谱得到鉴证。

当ESR实验工作还不多的时候，O' Reilly[1]曾写过一个初步介绍，促进了磁共振谱用于催化研究；其后，Kokes[2]叙述了ESR波谱技术，并对1965年前的文献作了述评。Lunsford[3]写的评论又把此项波谱技术所应用的文献期限延伸到1971年。目前，有关鉴别氧离子[4]和沸石中顺磁性分子[5]的专述文章也已有发表。虽然已经出版了若干种有关电子自旋共振一般原理的优秀著作，但却没有一本书专门涉及多相催化。较为定性的介绍，读者可参看Bersohn和Baird[6]的合著；较全面论

述ESR的入门读物，推荐Carrington与Mclachlan[7]和Bolton与Wertz[8]两本合著。

ESR技术的工作知识需要有某些量子力学的初步基础，有关这类波谱学的教本已经令人满意地提供了这些信息资料。但是要找一本简要论述自旋体系基本操作的书籍，却常常十分困难。本书，尤其在附录中所提供的材料，仅限于对读者给以操作程序方面的指导（或补充）。这些素材的提出完全是从实用观点出发，而不想从基本原理上证明这些操作程序是否正确

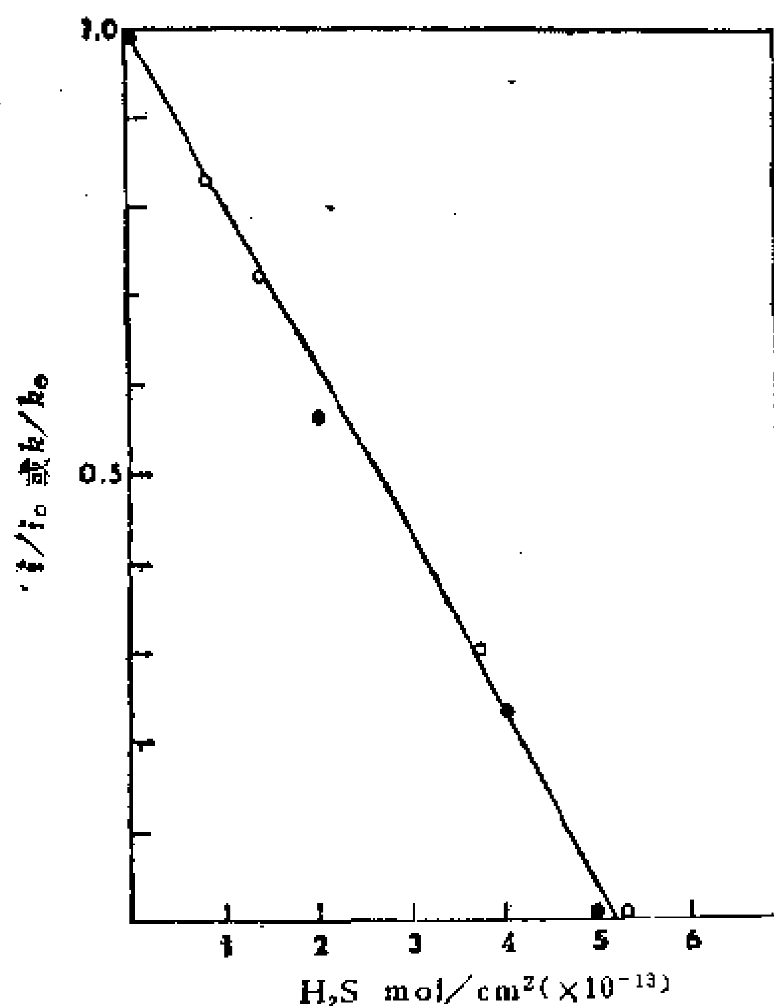


图 6-1 1-丁烯异构化的相对速度常数(k/k_0)和NO相对自旋浓度（i/i_0）变化与γ-Al_2O_3上加入H_2S量的关系

专题内容则按照其实用性加以选择。

丁烯在γ-Al_2O_3上双键异构化的例子，可以用来说明ESR谱在表征活性中心方面的作用[9]。人们已经广泛地通过研究异构化反应与丁烯-氘的交换反应，了解氧化铝上活性中心的性质。例如，已知CO_2强烈抑制后一反应，但不影响前一反应。从类似的研究中可以看到，当以顺磁性分子NO作为探针吸附在Al_2O_3上，得到的ESR谱反映出吸附分子与Al_2O_3表面上外露铝离子之间的相互作用；此外，把Al_2O_3暴露于少量H_2S中可以封闭吸附中心。催化研究还证明，H_2S抑制异构化反应的行为与由加入H_2S所引起的ESR信号下降的情况相一致，ESR对H_2S的应答曲线见图6-1。封闭暴露的铝离子（由NO的ESR谱检测）与1-丁烯异构化的活性之间十分吻合，这表明涉及到的是一个共同的中心。

由ESR和动态中毒试验得到的上限是5×10^{13}中心/cm^2，然而，由于H_2S分子可能吸附不均匀，因此测得的表面中心密度可能太高。自旋浓度测量证明下限为1×10^{12}中心/cm^2，因为在这些中心上也可能形成反磁性的N_2O_2二聚体，所以此下限值或许稍有偏低。据此，我们认为活性中心的实际浓度约在此两极限值之间。

6.2. 理论基础

6.2.1. 自旋哈密顿算符

ESR谱用以观察由一种能态向另一能态的跃迁，其有意义的实验结果能将这些跃迁与顺磁性物种的基本性质相关联。产生自旋体系能态的各种作用以一算符表示，称为自旋哈密顿算符。此算符包含自旋之间或自旋与外磁场之间所有可能的相互所用；但不包含通过g张量项和超精细张量项等引入的库仑作

用或其它直接作用。在某种意义上，可以把自旋哈密顿算符当作一个经验方程，用以描述实验上所观察到的该体系的能级，而方程中的每一参数，原则上可和顺磁性物种中的基本相互作用相关。也许我们从一个自旋哈密顿算符应用的简单例子讲起比较合适，因为此时各种相互作用易于确定；但实际情况常常相反，也就是说，当从实验结果指定出某一特定的自旋哈密顿算符后，我们再探求与自旋哈密顿算符相一致的物种。为了方便起见，我们选的例子从最简单的自由基、即氢原子开始，对此，应考察三种自旋相互作用：未偶电子的磁矩与外磁场间相互作用〔电子塞曼(Zeeman)项〕、质子的磁矩与外磁场间相互作用（核塞曼项）、质子的磁矩与电子间相互作用（超精细项），因此，包含这三项的自旋哈密顿算符为：

$$\mathscr{H}_s = g\beta\mathbf{H}\cdot\mathbf{S} - g_n\beta_n\mathbf{H}\cdot\mathbf{I} + a\mathbf{IS} \qquad (6\text{-}1)$$

式中β和β_n分别为波尔（Bohr）磁子和核磁子，皆为已知常数，g、g_n分别为电子的g因子和核的g因子，a为超精细耦合常数，$\mathbf{H}$是外磁场，$\mathbf{I}$和$\mathbf{S}$为磁自旋算符和电子自旋算符。电子的g因子和超精细常数实际为张量；但对氢原子来说，可将它们近似地作为标量处理。

用此自旋哈密顿算符与合适的波函数，比较容易确定（附录6-B）自旋作用所产生的四种能级（它们都是外磁场的函数）：

$$E_1 = \frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_n\beta_n H + \frac{1}{4}a \qquad (6\text{-}2)$$

$$E_2 = \frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_n\beta_n H - \frac{1}{4}a \qquad (6\text{-}3)$$

$$E_3 = -\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_n\beta_n H - \frac{1}{4}a \qquad (6\text{-}4)$$

$$E_4 = -\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_n\beta_n H + \frac{1}{4}a \qquad (6-5)$$

方程（6-3）和（6-4）并不精确，但可良好地表示3000 G（高斯$1G \triangleq 10^{-4}T$）或更高磁场下的近似，精确解图示于图6-2。

能级E_1和E_3之间、E_2和E_4之间可发生的允许跃迁（以虚线表示）受选择定律限制，核自旋保持不变，电子自旋变化一个单位。在某种更为限制的条件下，这些选律即不再适用，并且发生"阻止"跃迁。

当特定频率为ν的微波辐射与该自旋体系相互作用时，出现如图6-2所示的跃迁。常规ESR实验是将试样浸浴于恒频微波辐射之下，其相应的能量$h\nu$由虚线的长度描述，与此同时，外磁场匀速增强。在某合适的能级分裂正好等于$h\nu$的那一点上，微波辐射即被处于把电子由基态提高到激发态过程中的

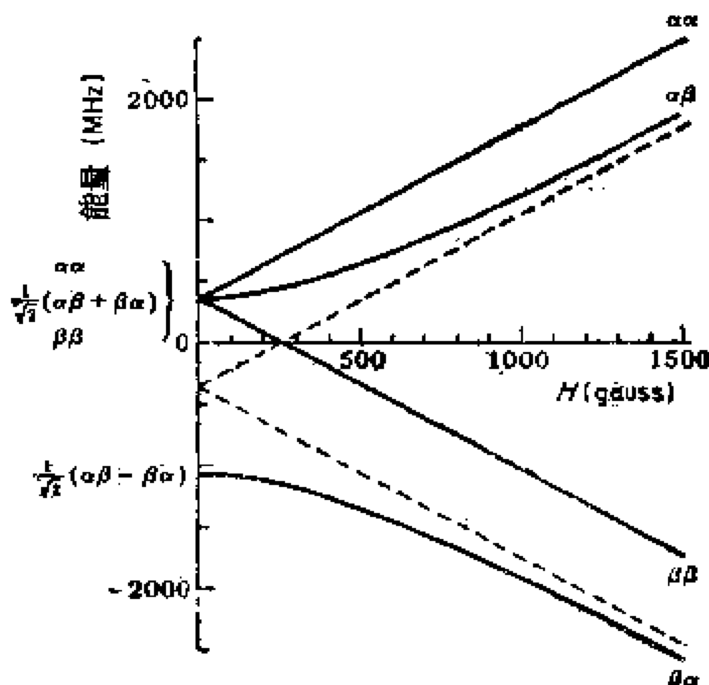


图 6-2 变化磁场中的氢原子精确能级和近似能级

（见Alan Carrington和Andrew D. Mclachlan著"Introduction to Magnetic Resonance", p. 20, Harper, New York, 1967）

试样所吸收。检测吸收能、并以此量的一级导数对磁场的变化作图。

对氢原子来说，存在两种共振条件引起间隔为510G的两条谱线，此510G近似于氢原子的a值〔见本章附录6-D节方程(6-D)〕。因为g因子和超精细常数是各向同性的，所以无论单晶样品或多晶样品，它们的谱图都是相似的。

具有一个未偶电子的顺磁性物种的自旋哈密顿算符，其较通用的表达式可写为：

$$\mathscr{H}_s=\beta\mathbf{H}\cdot\mathbf{g}\cdot\mathbf{S}+\sum_{i=1}^{n}(\mathbf{S}\cdot\mathbf{a}\cdot\mathbf{I}_i-g_n\beta_n\mathbf{H}\cdot\mathbf{I}_i) \qquad (6-6)$$

式中n为具有磁矩的不同的数目。对此方程需要十分注意的是：g因子与超精细耦合常数皆为张量，这意味着能级间矩应取决于每一分子对于外磁场的取向。对多晶样品，所有取向的几率相等，然而这些多晶样品的谱图却有明显的特征，常可由分析这些特征得出g张量和超精细张量的主值，参见本章附录6-C和6-D❶。

如果存在二个或三个未偶电子的话，则总自旋大于1/2，因此必须给方程(6-6)的自旋哈密顿算符增加一新的附加项，新项写为：

$$\mathscr{H}_D=D\left(S_z^2-\frac{1}{3}\mathbf{S}^2\right)+E(S_x^2-S_y^2) \qquad (6-7)$$

式中D和E为通常所说的零场分裂项，顾名思义，它们是对不存在外磁场时自旋态产生能量分裂程度的量度。处于三重态的有机分子和具d^2到d^8电子的大多数过渡金属都是$S>\frac{1}{2}$。尽

❶ 原文误为附录6-A的第Ⅲ、C部分——译者。

管方程（6-7）的形式对这两种情况相同，但D和E的起源却截然不同。就三重态有机分子来说，这两项可以直接与两电子自旋之间的偶极互相作用关联；但对过渡金属离子来说，此两电子自旋却是经由轨道角动量间接耦合的（据附录6-D所述，形式上作用相同）。零场分裂在谱图上的表现形式称为"精细结构"。

E和D的量值与金属离子的晶体场或配位场有密切的函数关系：在真八面体对称系，E和D值为零；三方畸变和四面体畸变导致正D值；反之，更不对称的畸变则产生正D值和正E值。图6-3表示处于八面体环境的Cr^{3+}和经过四面体畸变之后所产生的能量分裂。表面上的这些离子当然遭受到大而不均匀的八面体对称畸变，因此，它们的多晶谱常常能扩展到数千G。基于这一原因，对于任何表面过渡金属离子，都难以得到分辨良好的谱图，除非其有效的$S=\frac{1}{2}$。

到此以前，我们仅把顺磁性物种视为表面上或体相内的孤立实体；然而，很多负载的催化剂实际上是离子簇，如果这些离子簇是顺磁性的、例如高于30℃的Cr_2O_3，则必须在自旋哈密顿算符中包含一考虑交换能量的项，写为：

$$\mathscr{H}_{\text{exch}}=J\mathbf{S}_1\cdot\mathbf{S}_2 \tag{6-8}$$

式中J为交换积分。此交换过程使邻近离子上的自旋态迅速交换。由于这一过程的结果，可以平均掉超精细结构，而且共振吸收的宽度远比等同的顺磁性物种基于自旋—自旋偶极间互作用所预期的结果小得多。后面的这种现象称为交换窄化。

6.2.2. g张量和超精细张量与分子结构的关系

1. g 张量　由于电子自旋和轨道运动所引起的磁矩之间的作用，使得几乎所有磁性物种的g值都不同于自由电子的g

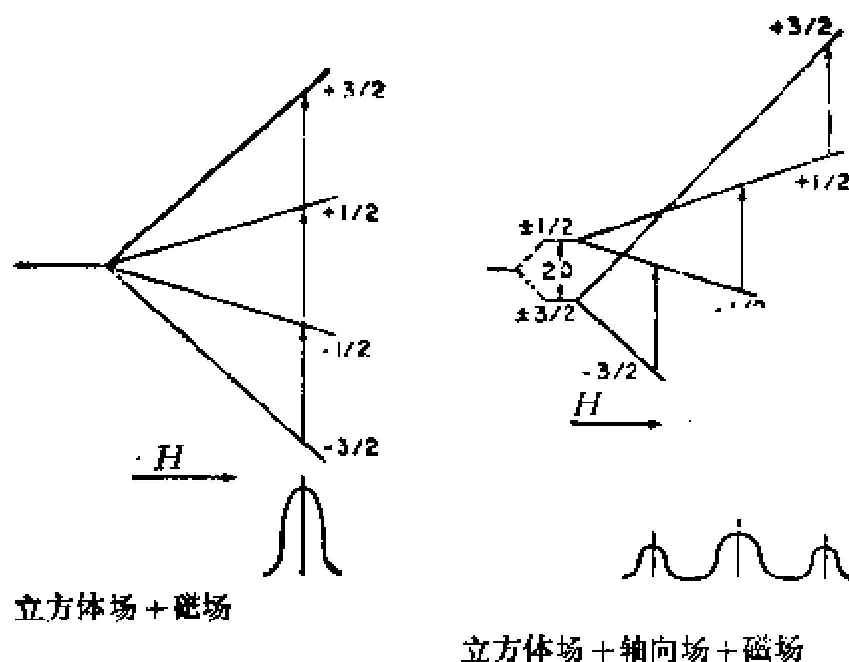


图 6-3 处于八面体环境的Cr^{3+}经四面体畸变后的能级分裂

值（即$g_e=2.0023$），其偏离g_e值的程度取决于未偶电子所处的轨道、低激发态的存在和自旋—轨道耦合常数。附录6-C导出了表示此种依存关系的方程。因为具有一定角动量的电子处在一定方向的轨道（p、d和f）上，因此g值决定于顺磁性物种的取向并不奇怪。作为一种推论，一个必然的结果便是s轨道上的未偶电子（例如氢原子的轨道电子），其g值各向同性且非常接近于2.0023；如果g张量的一个或多个分量明显地和g_e差异，自然就可得到许多的有用信息。在表面研究中，g张量主要用于以下各点：（1）帮助指赋频谱；（2）研究晶体场对顺磁性物种能级的影响；（3）确定吸附基团的运动。

尽管指赋某一物种的ESR谱要考虑许多因素，实验的g张量必须与能有一定把握确定的理论g张量相一致。g张量的某些定性特征常常能够可靠的预测，对此可用氧化氮分子和过氧

化物离子加以说明。NO和O_2^-分子轨道的充填情况见图6-4，NO的$2p\sigma$轨道能量有可能高于其$2p\pi$轨道，但并不影响我们的讨论。在一正交晶系、或较低对称性晶系的晶体场内，简并的$p2\pi^*$会分裂为相距ΔE的能级。虽然未偶电子对NO和O_2^-分

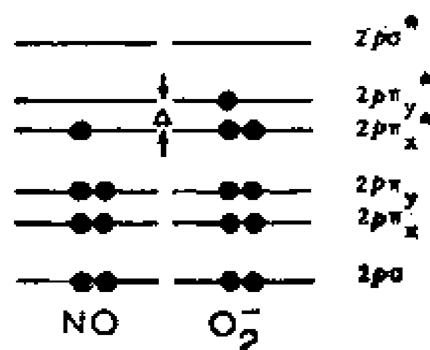


图 6-4　NO和O_2^-的分子轨道充填

别主要是处于$2p\pi_x^*$能级和$2p\pi_y^*$能级，但也会有一部分占据最低激发态。对于NO，未偶电子会被激发到$2p\pi_y^*$态；对O_2^-，则会把$2p\pi_x^*$态的一个电子激发到$2p\pi_y^*$轨道。基于6-C概述的理由，把一个电子从一半充满轨道激发到一空轨道而形成的激发态至少产生一个小于g_e的主g值；反之亦然，即由把全充满轨道上的一个电子激发到一半充满轨道而形成的激发态至少产生一个大于g_e的主g值。理论上也已证明g_{zz}是NO和O_2^-被位移的分量，g_{xx}和g_{yy}近似等于g_e。对NO和O_2^-这两种分子的吸附态与单晶态都已进行过广泛的研究，实验频谱和理论值在各种情况下都十分吻合。

虽然易于确定g张量的定性形态，但要精确计算该值则需要ΔE的数据，在NO和O_2^-的场合下，ΔE是晶体场的强函数。被吸附的NO和O_2^-分子，为研究晶体场在特定的吸附中心上的作用提供了一种极好的可能。有关NO的若干研究结果汇集于表6-1。当然，这些分子的频谱显然不能由一组g值表征；但另一方面，如果能级已经分得很开，则环境几乎不影响g张量，正如CO_2^-离子的主g值所示。在这种场合下，有可能用编

表 6-1 若干无机原子团的g值

原子团	外界环境	g_1	g_2	g_3	文献
NO	MgO	1.89	1.996	1.996	〔10〕
NO	ZnO	1.94	1.999	1.999	〔11〕
NO	ZnS	1.91	1.997	1.997	〔11〕
NO	NaY沸石	1.86	1.989	1.989	〔12〕
NO	脱阳离子Y型沸石	1.95	1.956	1.996	〔12〕
NO	γ—Al_2O_3	1.96	1.996	1.996	〔13〕
O_2^-	MgO	2.077	2.007	2.001	〔14〕
O_2^-	ZnO	2.051	2.008	2.002	〔14〕
O_2^-	金红石TiO_2	2.030	2.008	2.004	〔15〕
O_2^-	金红石TiO_2	2.020	2.009	2.003	〔15〕
O_2^-	锐钛矿TiO_2	2.025	2.009	2.003	〔15〕
O_2^-	锐钛矿TiO_2	2.024	2.009	2.003	〔15〕
O_2^-	SnO_2	2.028	2.009	2.002	〔16〕
O_2^-	NaO_2（块状）	2.175	2.000	2.000	〔17〕
O_2^-	KCl（块状）	2.436	1.951	1.955	〔18〕
CO_2^-	MgO	2.0017	2.0029	1.9974	〔19〕
CO_2^-	NaCOOH(块状)	2.0014	2.0032	1.9976	〔20〕
CO_2^-	$CaCO_3$（块状）	2.0016	2.0032	1.9973	〔21〕

对值作为该物种的“指纹”。

在一极限的情况下，可由g张量推断出被吸附的顺磁性分子的运动程度。顺磁性物种以时率为10^{-9}s快速滚动，其结果便得到主g值的平均g_{av}，即

$$g_{av}=\frac{1}{3}(g_{xx}+g_{yy}+g_{zz}) \qquad (6\text{-}9)$$

或者，如果存在有绕z轴的迅速转动，则

$$g_{//}=g_{zz},\ \ g_{\perp}=\frac{1}{2}(g_{xx}+g_{yy}) \qquad (6\text{-}10)$$

表 6-2 有关超精细互作用的ESR数据

同位素	丰度(%)	自旋(I)	$\|\psi_{ns}(0)\|^2$ (a.u)	$\langle r^{-3}\rangle_{np}$ (a.u)	各向同性耦合(A_{iso}) G	各向异性耦合(B_0), G
^{1}H	99.9844	1/2	0.314		508	
^{2}H	0.0156	1			78	
^{10}B	18.83	3	1.408	0.775	242	
^{11}B	81.17	3/2			725	38
^{13}C	1.108	1/2	2.767	1.592	1,130	66
^{14}N	99.635	1	4.770	3.101	552	34
^{15}N	0.365	1/2			775	48
^{17}O	0.037	5/2	7.638	4.974	1,660	104
^{19}F	100	1/2	11.966	7.546	17,200	1,084
^{23}Na	100	3/2			317	
^{25}Mg	10.05	5/2				
^{27}Al	100	5/2	2.358	1.055	985	42
^{29}Si	4.70	1/2	3.807	2.041	1,220	62
^{31}P	100	1/2	5.625	3.319	3,640	206
^{33}S	0.74	3/2	7.929	4.814	975	56
^{35}Cl	75.4	3/2	10.643	6.709	1,680	100
^{37}Cl	24.6	3/2			1,395	84
^{67}Z	4.12	5/2	4.522		376	84

NO_2分子作为一个例子证明了这点，固定在MgO上的NO_2分子频谱由$g_{xx}=2.005$、$g_{yy}=1.991$、$g_{zz}=2.002$表征[22]，如果这一分子迅速滚动，则预期得到的g_{av}值应为1.999。吸附在13X分子筛上的NO_2频谱，显示一各向同性的g_{av}值（$=2.003$）[23]、此值对MgO上NO_2的预算值来说落在实验误差范围之内。超精细常数的结果证实了：NO_2分子在分子筛上绕某些平衡位置迅速滚动或进行明显地摆动[24]。

2. **超精细张量** 一核或多核与未偶电子间的作用，会提供大量有关分子结构的信息，对鉴别顺磁性物种也颇有价值。

如表6-2所示，许多普通元素具有核磁自旋同位素，使其有别于其它元素。如果所研究的同位素在天然构成中没有足够的丰度，可购买富集样品。通常用于表面研究的量相当少，因此像^{17}O这类相对来说价格昂贵的同位素也可用做研究。实际上，进行实验以后还可能回收该同位素的大部分，可以说这是成本的要求。

尽管g张量对识别某一频谱已经提供了证据，但超精细结构未证实之前，决不能认为这一识别已真正确定。过氧化物的频谱为我们提供了一个应用超精细结构的极好实例，证实顺磁性物种的确是一双原子氧基。^{16}O有一零核自旋，因此，赋定O_2的频谱不呈现超精细结构。Tench和Holroyd[25]用^{17}O观察了氧化镁上的$^{17}O^{17}O^-$谱。因为^{17}O的核自旋是5/2，所以含1个^{17}O原子的顺磁性物种应当产生$2I+1$，或对每一主方向给出六条振幅相等的谱线；就多晶谱而言，总谱线数是18条。具有等价氧的双原子$^{17}O^{17}O$物种，应产生$2(2I)+1$或11条谱线，而且其在每一主方向的振幅比分别为1:2:3:4:5:6:5:4:3:2:1。如果分子中含有两个不等价的^{17}O原子，则其频谱对每一主方向由振幅相同的36条谱线组成。图6-5给出的富^{17}O的O_2^-谱，清晰地显示了两组超精细组成：一组含6个组分（$^{17}O^{16}O$），另一组含11个组分（$^{17}O^{17}O$）。谱图上仅可见沿主轴的超精细分裂，它相应于超精细互作用沿含未偶电子的$2p\pi^*$轨道（图6-4）；沿剩余的$2p\pi^*$轨道的超精细互作用甚小，因而不可分辨，但却可能检测出相应于核间轴方向的某些相互作用。

超精细互作用也已用于研究若干种催化剂的吸附中心，使用无核磁矩的^{16}O形成的同种过氧化物离子作为顺磁性探针。分析图6-6所示的频谱表明，吸附的分子离子与脱阳离子沸石上的一个铝原子的作用相当强[26]。该频谱可分三组，每组含

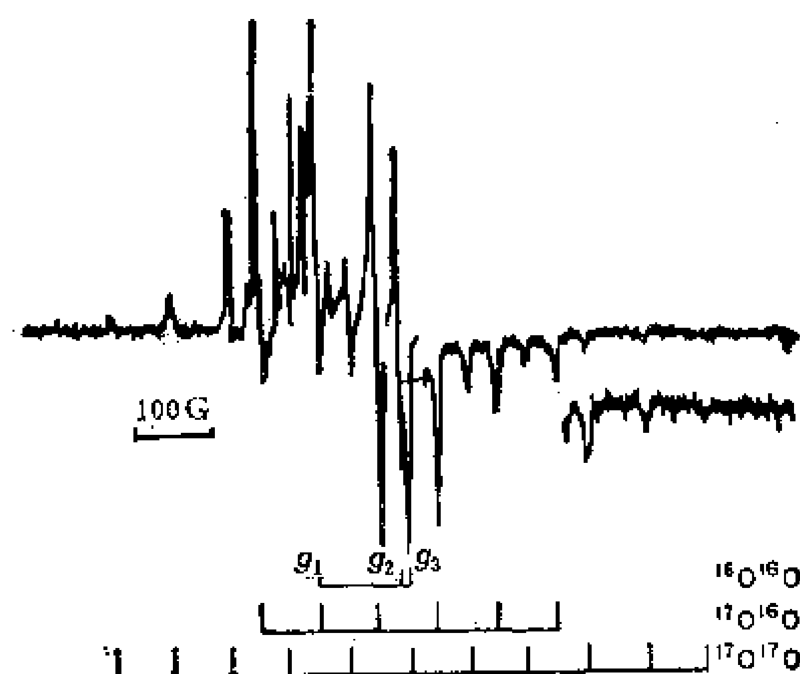


图 6-5 MgO上的O_2^- ESR谱

场从左到右增强、中心线的增益減小至五分之一，小部分高场谱过调制到显出最高线

六条超精细线，每组线则代表与$^{27}Al\left(I=\frac{5}{2}\right)$沿三个主轴之一方向上的超精细作用。在三个方向上的不均匀分裂，指出未偶电子与铝的一个p轨道混合。目前已用过氧化物离子探测了LaY、ScY、AlHY沸石（以及负载的V_2O_5）吸附中心上的磁性作用。此外，NO分子也有类似优点而被采用。

附录6-D对超精细作用作了较为详细的理论阐述，在此，我们的重点在于说明如何用它的结果来确定分子结构。介绍这一课题的最简捷方法大概就是研究MgO上吸附NO_2分子的实验[22]，这是因为对NO_2分子的气、液、固相均已作了广泛研究，有充分的数据可供分析比较。

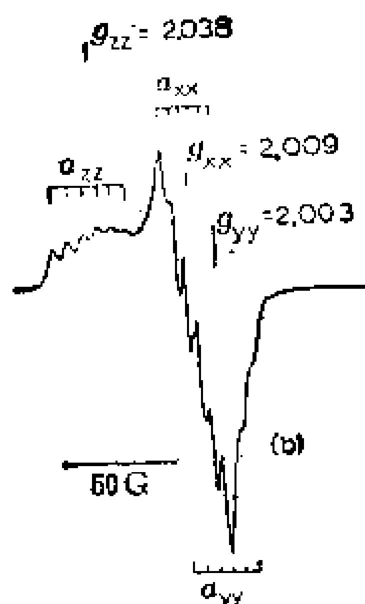


图 6-6 脱阳离子Y型沸石上的O_2^- ESR谱

〔摘自J. Phys. chem., 73,2069(1967)〕

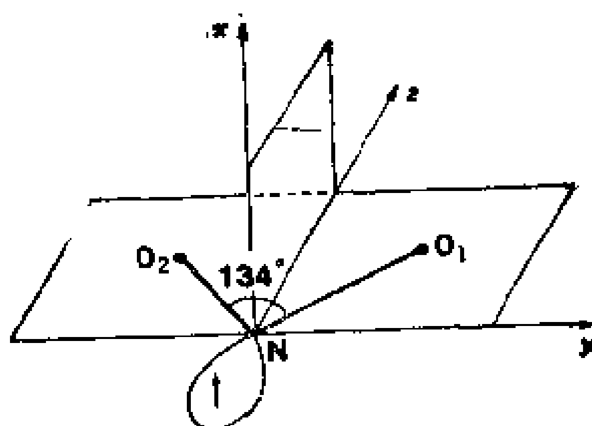


图 6-7 NO_2分子的坐标系[7]

人们知道NO_2是一平面分子，设想其未偶电子主要处于非键合轨道，后者由下式表示

$$\psi(4a_1)=c_1N_{(s)}+c_2N_{(p_z)}+c_3O_{(p_{z1}+p_{z2})}+c_4O_{(p_{y1}-p_{y2})} \tag{6-11}$$

式中的方向依图6-7规定。天然的NO_2中含^{17}O很少，因此能观察到的超精细结构仅由核自旋为1的^{14}N产生，不过最近的实验已采用富含^{17}O的NO_2进行[21]。分子轨道计算指出c_2相当大，即可以预期未偶电子具有可观的氮p_z特征。

MgO上NO_2的多晶谱略显复杂，但却得到一单值的g和超精细张量，它可通过与单晶NO_2有关数据的比较而加以检验。就MgO上的NO_2而言，超精细张量的主值为$|a_1|=53.0$，$|a_2|=49.0$，和$|a_3|=67.0$G[22]。在这里值得注意的是，无论耦合常数的符号或其相对于分子坐标的方向都不确定。为了确定符

号，须依赖于其它数据和理论根据。要确定相对符号，则须将根据本章附录6-D中方程6-14D、运用各种符号组合计算得到的各向同性的耦合常数，与迅速滚动的NO_2分子实验值 A_{iso} 加以比较。13X分子筛上的NO_2的 $|A_{iso}|$ 值是 56.9G[23]。经过试用各种组合符号后，如果算得的各向同性值$\left[|A_{iso}|=\frac{1}{3}(a_1-a_2+a_3)=56.5G\right]$与一滚动分子的实验值粗略吻合的话，则所有的耦合常数必须具有相同符号这一点变得十分清楚。

讨论绝对符号之前，应根据方程6-14D将实验的超精细张量分解为其各向同性组分和各向异性组分，结果为：

$$\begin{pmatrix} 53.0 & & \\ & 49.0 & \\ & & 67.0 \end{pmatrix} = 56.5 + \begin{pmatrix} -3.5 & & \\ & -7.5 & \\ & & +10.9 \end{pmatrix} \qquad (6\text{-}12)$$

在此式中假定实验常数皆为正数，显见假若各向异性互作用仅仅由于氮的核自旋和一个氮 p 轨道上的未偶电子间的偶极作用，则各向异性张量不取其应取的形式：

$$\begin{pmatrix} -\alpha & & \\ & \alpha & \\ & & 2\alpha \end{pmatrix} \qquad (6\text{-}13)$$

因为g值接近g_e，排除了超精细互作用经由自旋—轨道耦合的可能性，因此可以得出结论：必然会有某些正交的 p 轨道的占有率。这意味着各向异性张量实际是两个径向量偶极互作用

(方程6-10D)的结果，而每一径向量则沿其一个分子坐标轴。因此，各向异性张量是两偶极耦合张量的和：

$$\begin{pmatrix} -3.5 & & \\ & -7.5 & \\ & & +10.9 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\alpha & & \\ & -\alpha & \\ & & 2\alpha \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 2\beta & & \\ & -\beta & \\ & & -\beta \end{pmatrix} \quad (6\text{-}14)$$

解此由张量和表示的联立方程，

$$-3.5 = -\alpha + 2\beta$$
$$-7.5 = -\alpha - \beta$$
$$+10.9 = 2\alpha - \beta$$

即得 $\alpha = 6.17$，$\beta = 1.33$。

对于处在一纯2p轨道上的未偶电子来说，2α或2β等于 $g_n\beta_n \frac{4}{5}\langle 1/r^3\rangle$，其中$\langle 1/r^3\rangle$决定于方程(6-5D)。记号$B_0$常用于表示纯2$p$轨道的偶极项，理论计算的结果示于表 6-2，指出 ^{14}N 的值为34G。由2α和2β相对于B_0 的比可以得到未偶电子处在两正交p轨道上的p特性分数。B_0为正值，证实了我们在方程6-12挑选的符号是正确的。

现在我们讨论有关这两个轨道方向的问题。由方程6-11可以预知氮2p_z 轨道的占有率是相当大的，因此，$2\alpha/B_0 = 0.361$值与c_z^2 (即p_z轨道的占有率相关联。β张量的形式要求另外的p轨道处于 x 方向、或$c_{p_x}^2 = 0.078$❶，方程 6-11没有预示p_x轨道的这一占有率。

---

❶ 原文误为$c^2{}_{p_x}$——译注

从各向同性耦合常数可以算出氮 s 轨道的百分占有率c_1^2，它等于A_{iso}/A_0。A_0项为一处在氮的纯2s轨道上的未偶电子的费米接触互作用。对NO_2来说，值$c_1^2=56.5/550=0.103$；与N核相连系的未偶电子的分数为：

$$c_1^2+c_2^2+c_p^2=0.54 \tag{6-15}$$

剩余部分的未偶电子应处在表面和氧p_z轨道之间。

从杂化比$\gamma=c_2/c_1$可以得到有关分子几何方面的情报。Coulson[28]证明，对于中心原子上原子轨道的sp^n型杂化，其键角与杂化比有关，象NO_2这类具有c_{2v}对称性的分子，可按方程6-16求算键角：

$$\theta=2\cos^{-1}(\gamma^2+2)^{-1/2} \tag{6-16}$$

按此式算得的ONO键角为129°，它可与自由NO_2的公认键角值134°比较。对于被吸附分子的键角略小于其自由分子公认值，我们可以假定是由于吸附表面把未偶电子拉出p_z轨道得到合理的说明。

虽然应用吸附的NO_2分子的超精细张量作例子过于冗长，但能够使我们明了从超精细结构得到何种类型的信息。在适当条件下，有关吸附物种的本性、稳定性、运动、电子结构、几何结构以及其与表面场的作用等这类知识皆可获得。

6.2.3. 弛豫现象

虽然在核磁共振方面已经广泛开展了弛豫测量用于研究固体催化剂和吸附分子，但在类似的ESR研究工作中却未得到这种青睐；然而弛豫现象在任何磁共振实验中都起着十分重要的作用，无论有关这方面的问题是否已经得到过研究。实际上，多数进行ESR实验的温度都为弛豫过程所制约，况且，即使是有关弛豫时间的定性资料，也可用作鉴别顺磁性物种的补充证明。

磁共振实际为一速率过程，可依据速率方程处理。设研究一如图6-8所示的二能级体系，并暂且假定跃迁的产生仅仅是由于未偶电子与振荡（微波）磁场间的作用。如果这是唯一的相互作用，则可证明下降跃迁的几率$P_{\alpha\beta}$等于向上跃迁的几率$P_{\beta\alpha}$，于是其速率方程可写为：

$$dN_\beta/dt = N_\alpha P_{\alpha\beta} - N_\beta P_{\beta\alpha} = P(N_\alpha - N_\beta) \qquad (6\text{-}17)$$

式中N_α和N_β分别为$|\alpha\rangle$态和$|\beta\rangle$态的集居。定义两态的集居差为

$$\Delta n = N_\beta - N_\alpha \qquad (6\text{-}18)$$

两态的集居和为，

$$N = N_\beta + N_\alpha \qquad (6\text{-}19)$$

由此可得：

$$N_\beta = \frac{1}{2}(N + \Delta n) \quad 和 N_\alpha = \frac{1}{2}(N - \Delta n) \qquad (6\text{-}20)$$

相减并代入之后，式（6-17）变为

$$d(\Delta n)/dt = 2P\Delta n \qquad (6\text{-}21)$$

它有解：

$$\Delta n = \Delta n_0 e^{-2Pt} \qquad (6\text{-}22)$$

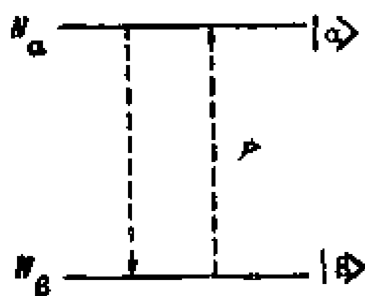


图 6-8　两自旋态的受激跃迁

此处的Δn_0为接通微波源之前处于平衡状态时的集居差。方程（6-22）表明随时间增长此集居差以指数形式降低到零。这一点非常重要，因为由ESR实验最终测量的能量(功率)吸收与此集居差有以下关系：

$$dE/dt = \Delta n P \Delta E \quad (6\text{-}23)$$

事实上当两能级的集居相等时，样品也就不再吸收微波功率。这种现象称为“饱和”。

但是，假定跃迁也可以是自发地由较高能级向较低能级进行时，则方程（6-21）的诱导跃迁项中还须再增加一包涵这些净热跃迁的项，于是方程（6-21）变为：

$$d(\Delta n)/dt = 2P\Delta n - (\Delta n - \Delta n_0)/T_1 \quad (6\text{-}24)$$

项 T_1 为自旋-晶格弛豫时间，从本质上说，它是一级速率常数的倒数，在稳态条件下有，

$$\Delta n = \Delta n_0/(1 + 2PT_1) \quad (6\text{-}25)$$

或

$$\Delta E/dt = \Delta n P \Delta E = \Delta n_0 \Delta E \cdot P/(1 + 2PT_1) \quad (6\text{-}26)$$

即跃迁几率 P 与微波功率（能量）大小成正比。方程（6-26）表明，如果微波功率与弛豫时间的乘积充分小、以致 $2PT_1 \ll 1$，则样品的能量吸收速率（信号振幅）与集居差和微波功率成正比；如果 $2PT_1 \gg 1$ 而出现饱和，则能量吸收速率不再和微波功率大小成比例。

因为能量吸收速率正比于 Δn_0，所以值得对平衡状态下的集居差进行研究。根据Boltzmann定律，

$$N_\beta/N_\alpha = \exp\left(\frac{E_\alpha - E_\beta}{kT}\right) = \exp(g\beta H/kT) \quad (6\text{-}27)$$

稍加代数处理后上式可变为：

$$\Delta n_0 = \frac{N[\exp(g\beta H/kT) - 1]}{\exp(g\beta H/kT) + 1} \quad (6\text{-}28)$$

温度为 300K、$kT \simeq 6 \times 10^6$MHz、$g\beta H \simeq 9 \times 10^3$MHz，这意味着 $g\beta H/kT \ll 1$ 或 $\exp(g\beta H/kT) \simeq 1$。利用这一近似结果可以

得到：

$$\Delta n_0 \simeq N[\exp(g\beta H/kT)-1]/2 \qquad (6\text{-}29)$$

或者指数按泰勒级数展开后得到：

$$\Delta n_0 = Ng\beta H/2kT \qquad (6\text{-}30)$$

如果假设不进入饱和区，则方程（6-26）和（6-30）表明，对恒定功率的微波，其在77K的信号强度应该约为300K时的4倍。

方程（6-24）引入的自旋—晶格弛豫时间，是磁自旋能转换为晶格热能所需时间的量度，固体中这种能量转换最重要历程的发生，经由自旋—轨道耦合。处于晶格上的电子具有一定程度的轨道运动，因而导致产生局部磁场，此局部磁场又受晶格振动的调制。未偶电子的磁矩犹如与微波场耦合一样与此振荡磁场耦合，当未偶电子返回基态时，激发能便先是转换为晶格电子的轨道运动，继而转换为量子化的晶格振动，即声子。

至此，我们已经阐述了弛豫时间过长会产生怎样的饱和问题与弛豫时间太短会造成实验困难的情况。设以Δt表示状态的寿命时间，该状态能量的不确定性以ΔE代表，则测不准原理可用下式表示：

$$\Delta E\Delta t \geqslant \hbar/2 \qquad (6\text{-}31)$$

根据这一原则，如果未偶电子在激发态耗时极短，共振磁场条件下的测不准性增大，因而吸收线变宽。弛豫时间T_1随样品温度降低而增大，因此在77K时常可获得满意频谱；300K时谱线反而加宽，分辩率下降。

对于局部磁场不均匀性超过测不准原则所决定的线宽的那些体系来说，明显地还有另一类弛豫、或者能量转换。因为局部磁场不均匀，所以一些自旋处于共振状态，另一些则不然；这些共振的和非共振的自旋，通过偶极和交换作用耦合，因此

能量可以从一种自旋体系转换到另一种自旋体系。能量的转换速率以自旋-自旋弛豫时间 T_2 表征。不过最终自旋能量必须要经过自旋-晶格弛豫过程而转换给晶格。

按照Adrian[29]所说，可能有一种交叉-弛豫现象（Cross-relaxation phenomenon)，因此如象分子氧这类易弛豫的顺磁性分子可弛豫另一个具有大T_1的顺磁性物种。此种不同磁性物种之间的能量交换常常经由磁性偶极作用发生。因为氧吸附使ESR谱偶极增宽的现象，常常用作为一种确定表面上有无顺磁性物种存在的试验；但是，实际上因吸附有限量的氧，却可能窄化饱和自旋体系的信号。

6.3. 实验注意事项

6.3.1. ESR谱仪

顺磁共振波谱仪是一种非常灵敏、可靠的仪器。因为多数表面化学家和催化化学家把由基本元件装配一台谱仪看作是一件困难的任务，所以能在市场上买到价格适中的这种研究仪器，便在很大程度上成为ESR技术目前被广泛应用的原因。在此，我们不拟详细讨论仪器的每一部分，有关这方面的资料可参阅Poole[30]和Wilmshurst[31]所著的教科书。更确切地说，对为便于实验者使用而易于更换的部件给予特别注意外，对ESR谱仪只需作一般说明。

如前部分已经指出，我们要测量样品的微波吸收，因此谱仪必须具有微波源、微波与样品作用的部位、探测器，以及信号放大与显示装置。微波发生器是一个通常所说的调（制）速（度）管，在ESR实验中产生约300mW的功率，调速管与样品之间引入一衰减器控制加到样品上的功率电平，对易饱和的样品控制其功率电平到微瓦级，微波能即通过一个金属波导管

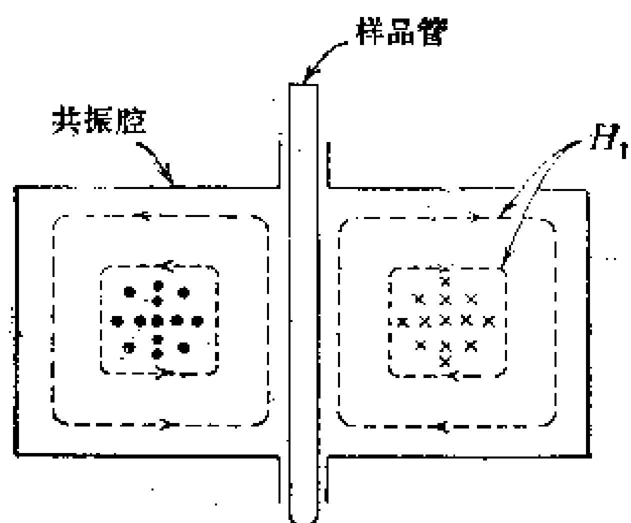


图 6-9 位于矩形TE_{102}共振腔中的ESR样品管

符号×和●代表E_1场或电流分布[30]

而传递给样品。

实验样品在一共振腔受到电磁辐射的作用，共振腔由高导性金属材料制成，样品的大小与波长相当。共振时共振腔能经受微波振荡，该振荡则形成不同模式的驻波，称为"振荡模"。图6-9所示的TE_{102}共振腔是颇为流行的设计之一，图上给出沿样品示意位置的磁力线和电力线。应当注意的是：H_1场沿样品管有一最大值；反之，E_1场在沿穿过样品而垂直于画面的平面有一最小值。这种配置对研究如像液态水之类物质非常重要，因为液态水与E_1场强烈相互作用。含水的样品以及其它有损耗的样品也能在这种共振腔中进行卓有成效的研究，但要使用一个扁平的池子，并把它放置于E_1场为最小值的平面上。

TE_{011}方式的圆柱形共振腔是一种非常有用的设计。这种腔的磁力线H_1与电力线E_1示于图6-10。市场上可购到这类共振腔，其底部能用螺钉拧上或拧下。故可在一有限范围内改变共振腔的微波频率。

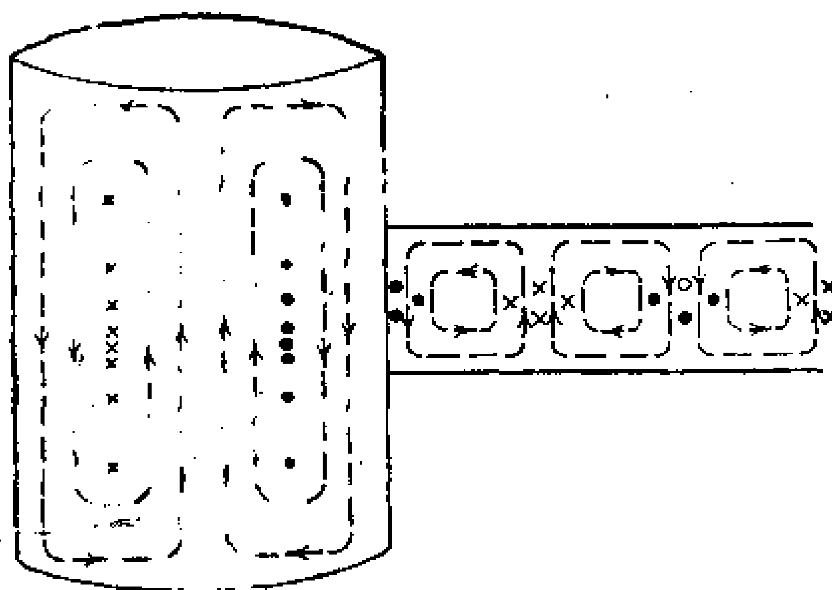


图 6-10 TE_{011}圆柱形共振腔

同时展示出波导管耦合共振腔的方式，符号×和●代表E_1场或电流分布[80]

就采用ESR谱仪进行常规研究来说，最方便的频区是X带（～9.5GHz或3cm）。目前可用的共振腔已允许石英管直径达25mm，但日常装样的石英管直径为4或5mm，灵敏区约2cm长。另一频区为Q带（～35GHz或1cm），在此频区共振腔的尺寸很小，样品管直径小于2mm，这给粉末样品的装填与倒出带来一些不便。通过变频有可能确定因塞曼作用和超精细作用所引起的频谱特征。塞曼分裂是磁场的函数（因而也是频率的函数），超精细分裂却不是磁场的函数，所以常可在两种频率中的某一频率下提高分辨率。Q带系统的绝对灵敏度比X带高约1个数量级，但小尺寸样品和g值的各向异性常导致该测试频率下的信噪比下降。

在任何频率下，仪器的灵敏度都相当显著。确切的信噪比取决于许多因素，其中包括表观线宽（包括g值和超精细各向异性）、饱和难易程度、温度，以及样品在石英管中的线密度。

峰-峰间隔为2G的相对窄的谱线，可观察自旋浓度低到每克样品为10^{14}，当频谱变得更加各向异性时，灵敏度势必下降；由于集居差Δn增加〔见方程(6-26)和(6-30)〕、温度降低，因此灵敏度提高。

调制系统和相检测系统是高灵敏度顺磁共振仪的两个主要部分。在静磁场上叠加一可变磁场、后者的典型调制在100kHz进行，当将一交变电流加到位于共振腔壁上的一组线圈上时，可以有效地实现这种调制，调制场则将共振信号变换为一交变信号，如图6-11所示。借助于相敏检波技术，可将相干的交变信号与随机相所表征的噪声分开。从图6-11可观察到若干有趣

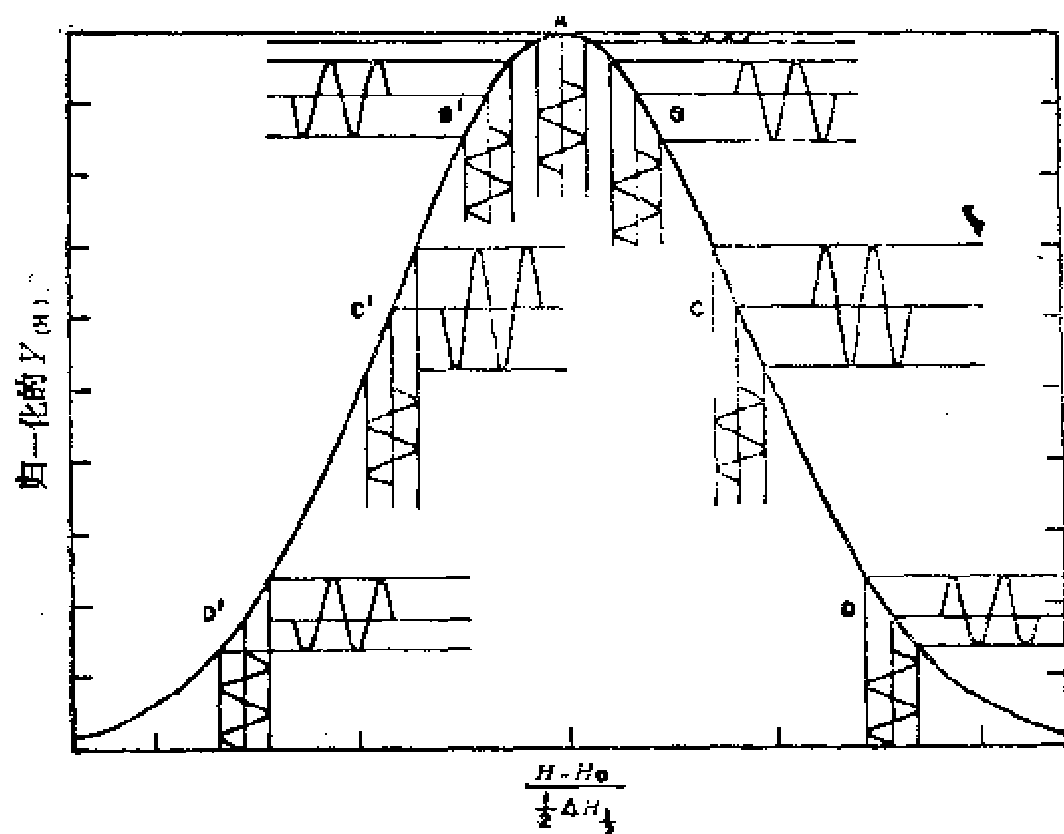


图 6-11 磁场调制谱仪的共振线上各点产生的ESR信号
垂直磁场调制与钟形吸收曲线〔$Y_{(H)}$〕相作用，生成水平ESR信号，ΔH为半幅宽，H_0为共振中心[30]

的结果。首先，信号电压明显地是吸收曲线上两点间的差，因此，在极限情况下信号电压是吸收曲线的导数；此外，还应注意到信号电压振幅随调制振幅增大到某一点时而增大，当调制振幅变得大于共振线宽时，由于信号电压不再良好地近似吸收曲线的真实导数，因而信号失真，所以常在调制振幅降低到不出现这些失真的情况下操作谱仪。

共振腔内的样品温度，在77～600K易于调变。温度控制器为市售可购品，干燥氮气在其中流经一热交换器（为冷却起见，热交换器浸没于液氮中）和通过一热灯丝后，穿过样品管。为冷却到77K，较为有效的办法是把样品浸入一特制杜瓦瓶内，该杜瓦瓶的较低部位则安装在共振腔上，（液）氮沸（腾）增大噪声电平，但是和暴沸相反，通过均匀沸腾能使噪声电平尽量减少。通过液氮沸腾并使冷气体穿过样品，可使温度下跌到15K，如若想达到4K或更低的温度则须将样品浸没于液氦中，为达到此目的，应使用安装在液氦杜瓦瓶内的特制共振腔，或造一内部配备有通用X频带共振腔的杜瓦瓶[30]。在此两种情况下，要在液氦中做局部改动以移出样品后再更换样品是十分困难的。

6.3.2. 自旋浓度定量测定

有关催化剂实验常常需要测量绝对自旋浓度，尽管此项工作稍嫌繁琐，但仍可实现中等精确度。每克未知物的自旋数n_u由方程（6-32）给出

$$n_u=\frac{(A_u/A_s)(g_s/g_u)^2n_s}{(\rho_l L)} \qquad (6\text{-}32)$$

式中A_u和A_s分别为未知物的共振吸收曲线和标准物的共振曲线（导数曲线的二重积分）下的面积，g_u和g_s分别是未知物和标

准物的g值，n_s是标准物中的自旋数，ρ_l是样品管中每单位长度未知物的质量。在这里标准物和未知物的总自旋必须相同，否则应包含一因子$S_s(S_s+1)/S_u(S_u+1)$，作为方程右边的一个乘积。L项是一实验测定的因子，可用于线未知物和点标准物，它代表单位长度有X个自旋的线样品长度。上述样品每单位长度所得到的信号强度应当与处在共振腔中心上、具有X个自旋的点样品所得到的信号强度相同。为了使方程（6-32）成立，观察未知物和标准物必须处于相同的调制振幅和功率电平；过调制并不困难，但功率电平必须充分低，以使未知物和标准物都不接近饱和点。

虽然不同的实验室已采用了各种标准物，但有两种特别适用，一种是重量约50μg的新鲜重结晶小单晶$CuSO_4\cdot5H_2O$，另一种是嵌入聚乙烯片中的粉末状掺硅磷，后者是贝尔电话实验室Gere制备的，也可用于测定g值。为了获得最好的精确度，应将标准样与未知样一起放入共振腔中。因为共振腔的各种不同装载都会轻微地改变微波场的驻波。常将标准样胶合到样品管的外部，并固定于腔顶到腔底之间的半中腰处。假定样品中心是沿轴的，则从垂直轴位移约2mm就会因穿越共振腔的H_1场的变动而带来一定的误差。在TE_{102}共振腔中，此种误差可通过转动样品管使标准样沿共振腔的短尺寸一边移动而减到最小。

实验导数曲线的重积分或许是最大的误差来源。因为频谱的较外部区域（或"谱翼"）比谱的中心部位权重更大，所以基线的精确定位是关键，必须要求基线上下曲线所包封的面积相等。一旦确定基线和频谱的始点与终点之后，用数值计算技术进行积分运算就相当容易。

虽然绝对自旋浓度的误差在不同类型的研究中会有所不

间，但合理值应在±20%的范围以内；线形相同的样品间的相对浓度误差约近于±2%。后一种情况下，可以使用微分谱的相对振幅，因此可以免除繁琐的重积分。

对于稍微怀疑其来源的各种宽谱线，应当注意其有关绝对自旋浓度测定。如果这种宽谱起源于铁磁相、则自旋集居差不能以玻尔兹曼分布描述，这是因为即便没有外磁场的存在，自旋也以某种有序方式排列。因为铁磁相与顺磁性标准样相比，自旋集居差别较大，所以在给定的分子中，前者吸收的微波功率大于后者（顺磁性标准样）。如果我们天真的认为上述两者均可用一种波尔兹曼分布说明的话，就会导致对铁磁相自旋浓度计算错误大到几个数量级的值。

6.3.3. 多晶谱分析

实际上以ESR技术研究的所有催化剂都是由小晶粒或无定形物质组成的。对这类样品，ESR频谱图是来自自由基相对于外磁场所取全部可能方位的谱峰的总包。为了得到有意义的数据，必须做到从这些多晶谱峰中抽出 g 值与超精细值的主值，如果有足够的分辨率，可对频谱进行相对来说简单的分析。

设一坐标系，顺磁性物种在该系中的取向由正交轴确定，$\boldsymbol{H}$为图6-12描绘的一个矢量，球体具有面积元，球上每一取向或每一点都是等几率的。若磁场取向确定在θ 和 $\theta+\Delta\theta$ 与 ϕ 和 $\phi+\Delta\phi$ 之间，则在此磁场间的自由基数也同时由该立体角 $\Delta\Omega$ 给定，

其中 $\Delta\Omega=\sin\theta\Delta\theta\Delta\phi$ (6-33)

这些自由基的部分将于 H 和 $H+dH$ 间磁场上产生能量吸收，其贡献取决于各自的线宽ΔH 及与共振场的距离 H_r-H，并可用函数$f(H_r-H,\ \Delta H)$表示，式中H_r是共振场或各谱线的中心。应当指出的是共振场本身是取向的函数。这一概念或许

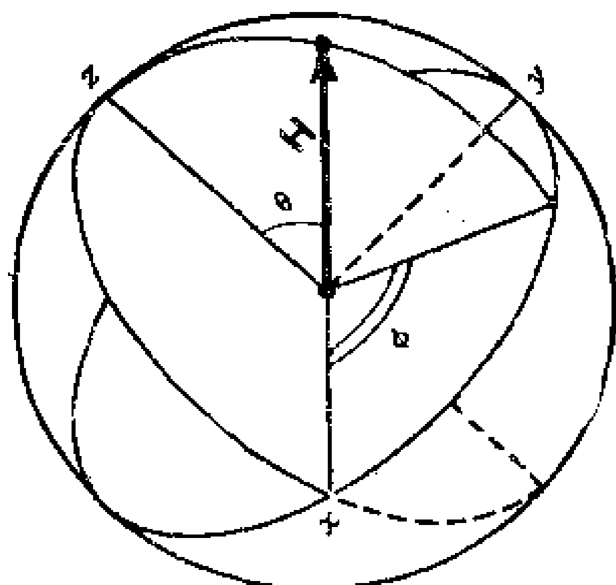


图 6-12 表示H矢量和面积元的球体坐标系

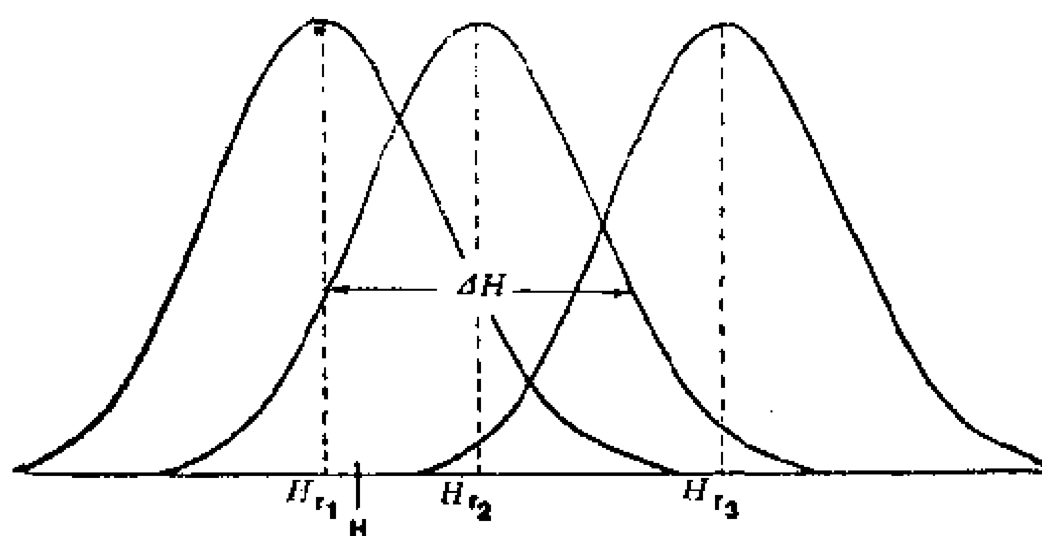


图 6-13 三种不同晶体的三条共振线贡献于磁场H处的吸收表示方式

通过图6-13的图解得到最好的阐明：试求在磁场H处的总能量吸收，由图显见，定位在H_{r_1}中心位置的一个自由基对在H处吸收的贡献程度取决于H_r-H值和线宽ΔH；相应于H_{r_2}共振的

另一个取向贡献较小；相应于 H_{r_3} 共振的第三个取向对H 处的吸收贡献则可忽略不计。

某特定磁场处的总吸收I，是函数 $f(H_r - H, \Delta H)$ 与立体角的立体角元$\Delta\Omega$乘积后对所有立体角的求和，或

$$I = \frac{1}{4}\pi \sum f(H_r - H, \Delta H)\Delta\Omega_i$$

$$= \frac{1}{4}\pi \sum_{j=0}^{2\pi} \sum_{i=0}^{\pi} f(H_r - H, \Delta H)\sin\theta_i \cdot \Delta\theta_i \Delta\phi_j \tag{6-34}$$

原则上所有的取向皆可对某一定磁场的吸收作出贡献，因此总和包括各立体角，所以此式的积分变为：

$$I = \frac{1}{4}\pi \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} f(H_r - H, \Delta H)\sin\theta d\theta d\phi \tag{6-35}$$

式中$\frac{1}{4}\pi$ 项是归一化因子。

前已指出，经常遇到的是微分曲线（即导数 曲 线），而不是吸收曲线。对式（6-35）微分可以容易地转变为微分式：

$$\frac{dI}{dH} = \frac{1}{4}\pi \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} f'(H_r - H, \Delta H)\sin\theta d\theta d\phi \tag{6-36}$$

这意味着图6-13的吸收曲线被代之以微分曲线。

函数$f'(H_r - H, \Delta H)$的显式取决于各微分曲线的形状，如果可用洛伦兹（Lorentzian）函数描述吸收曲线的话，则

$f'(H_r - H, \Delta H) =$

$$\frac{16}{\pi(3^{1/2}\Delta H)^3}(H_r - H)\left[1 + \frac{4}{3}\left(\frac{H_r - H}{\Delta H}\right)^2\right]^{-2} \tag{6-37}$$

式中H是磁场变量，ΔH 是微分曲线上最大和最小值间的磁场间隔，这种"线宽"也可以是取向的函数，但多数计算中假定其为一常数。

共振场 H_r 作为取向的函数，由合适的自旋哈密顿算符规定。例如，假定某一欲研究的自由基仅经受塞曼作用，并且具有一个唯一的对称轴，在此情况下，$g_{xx}=g_{yy}=g_{\perp}$，$g_{zz}=g_{\parallel}$，则在任一取向的 g 值可用下式描述：

$$g=(g_{\perp}^2\sin^2\theta+g_{\parallel}^2\cos^2\theta)^{+1/2} \qquad (6\text{-}38)$$

因此

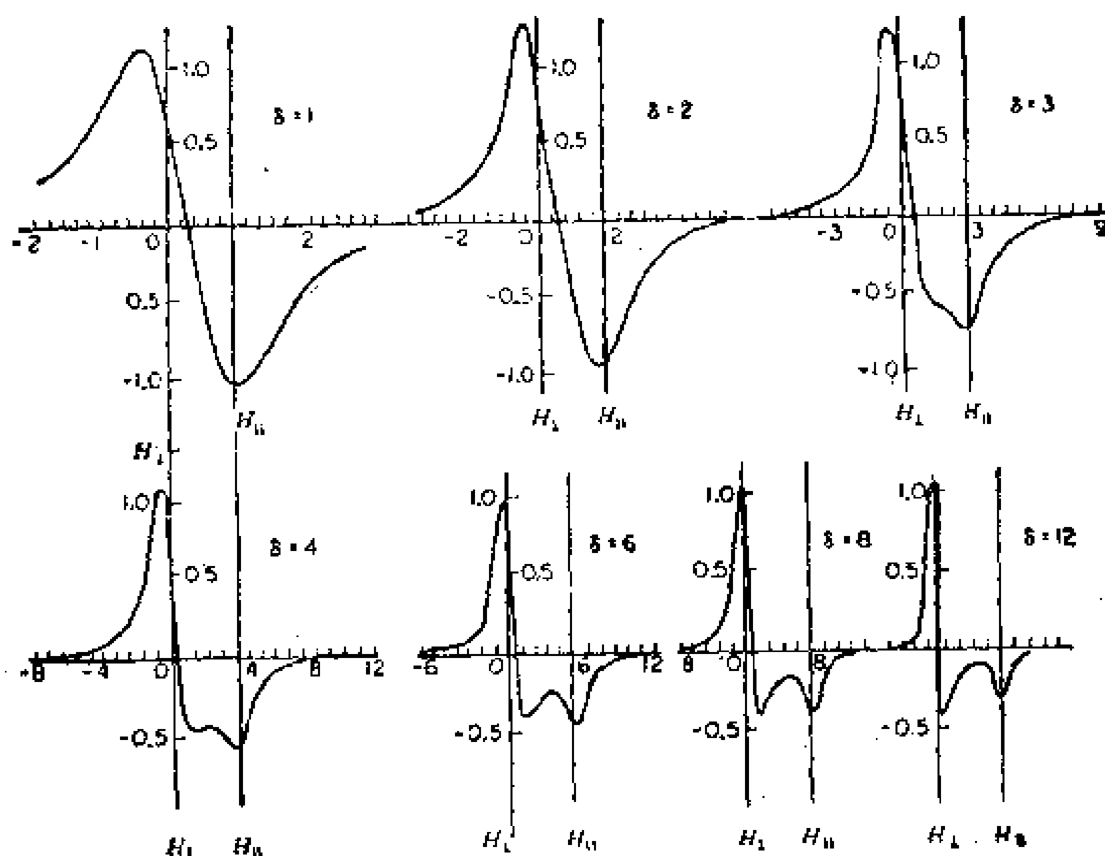


图 6-14 按照洛伦兹线形进行理论计算得到的各非对称ESR谱形[32]

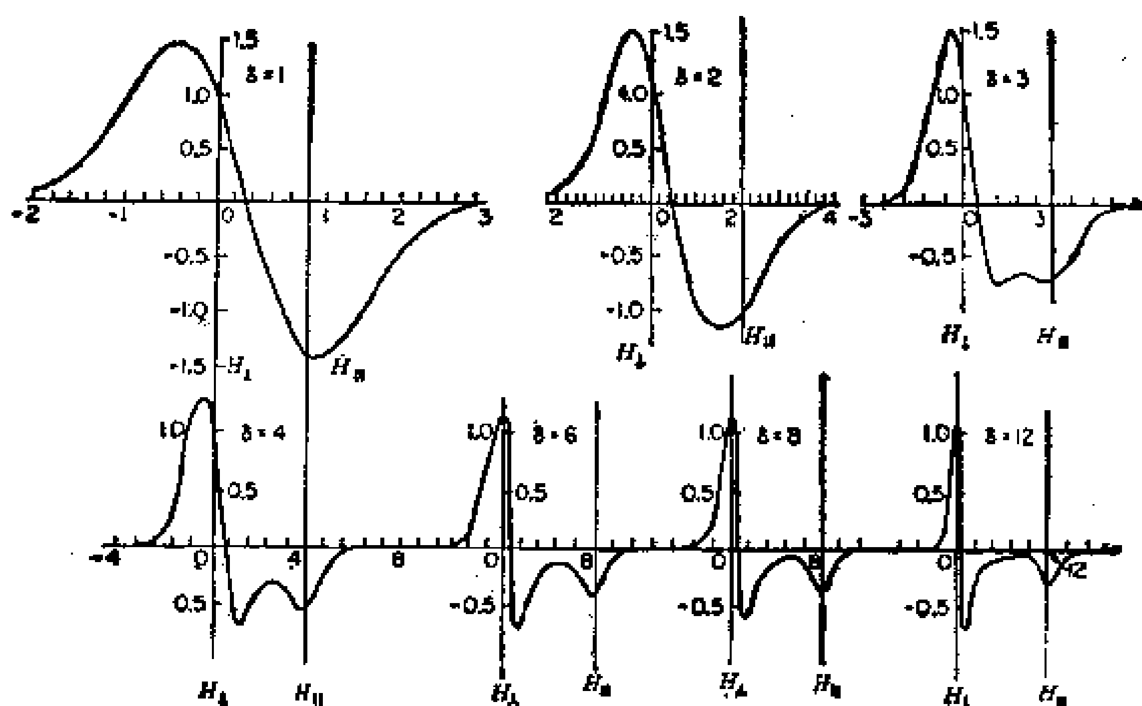


图 6-15 按照高斯形线形进行理论计算得到的各非对称性ESR谱形[32]

$$H_r=(h\nu_0/\beta)(g_\parallel^2\cos^2\theta+g_\perp\sin^2\theta)^{-1/2} \qquad (6-39)$$

ν_0项代表实际的微波频率。

许多作者在方程（6-37）和（6-39）的基础上给出了方程（6-36）的解。对此，Lebedev[32]报告了一种较为完整的描述，他对洛伦兹线形处理得到的结果如图6-14所示。在此图中$H_\perp$和$H_\parallel$分别为θ，等于$\frac{1}{2}\pi$和零的解，原点取在$H_\perp$上。另外

$$\delta=\Delta H_{an}/\Delta H_i$$

这里的$\Delta H_{an}=|H_\parallel-H_\perp|$，$\Delta H_i=0.865\Delta H \qquad (6-40)$

对谱线呈高斯形的一组类似曲线示于图6-15。通过实验谱图与这两种图形所描述的理论曲线的对比，有可能合理地提取出精

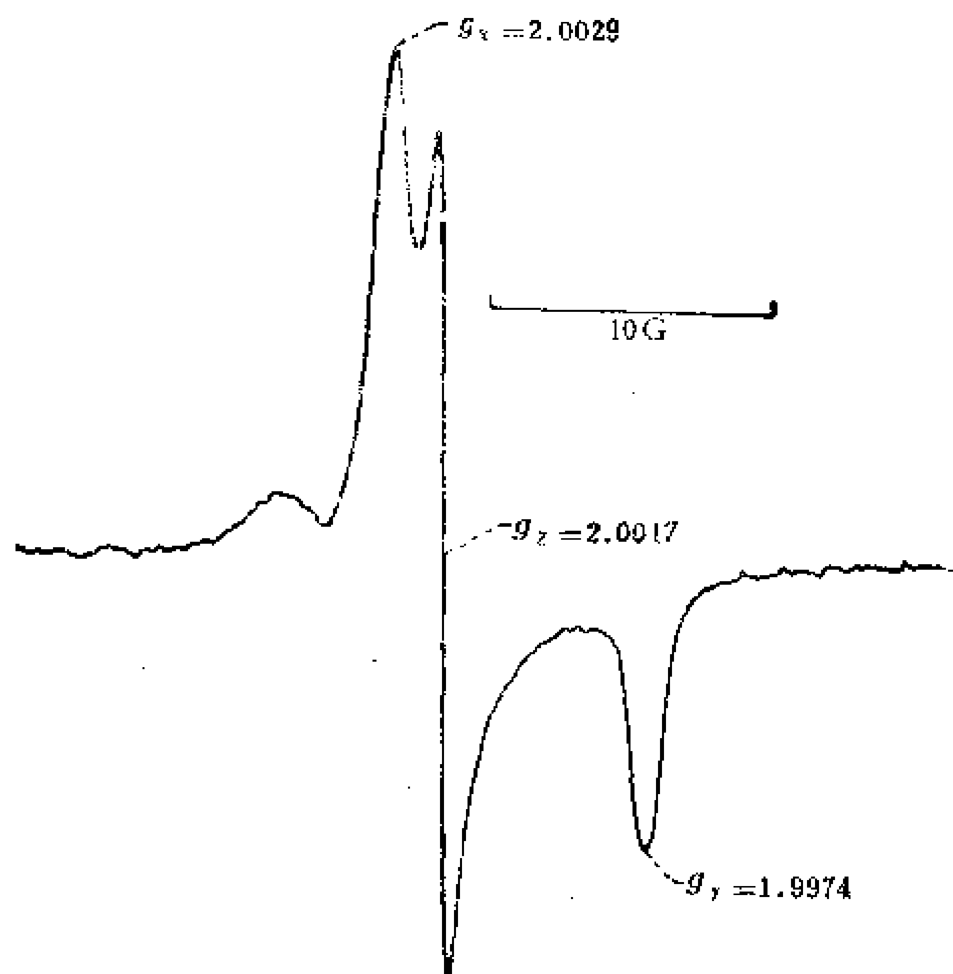


图 6-16 MgO多晶样表面上CO_2^-的ESR谱[19]
实验g值可与单晶甲酸钠中CO_2^-的g值相比[20]，后者的g值为：
$g_x=2.0032$，$g_y=2.0014$，$g_z=1.9975$
〔复印自J. Phys. Chem., 69, 2182(1965)〕

确的 g 值数据。

如果 $g_{xx}\neq g_{yy}\neq g_{zz}$，则会导致额外的复杂性，Kneübuhl[33]业已获得了此种情况的理论曲线。图6-16所示为在MgO上看到的CO_2^-谱，是这类曲线中的线条清晰的一例[19]。令人感兴趣的是多晶样品导出的g值与由甲酸钠单晶中CO_2^-导出的g值十分吻合[20]。

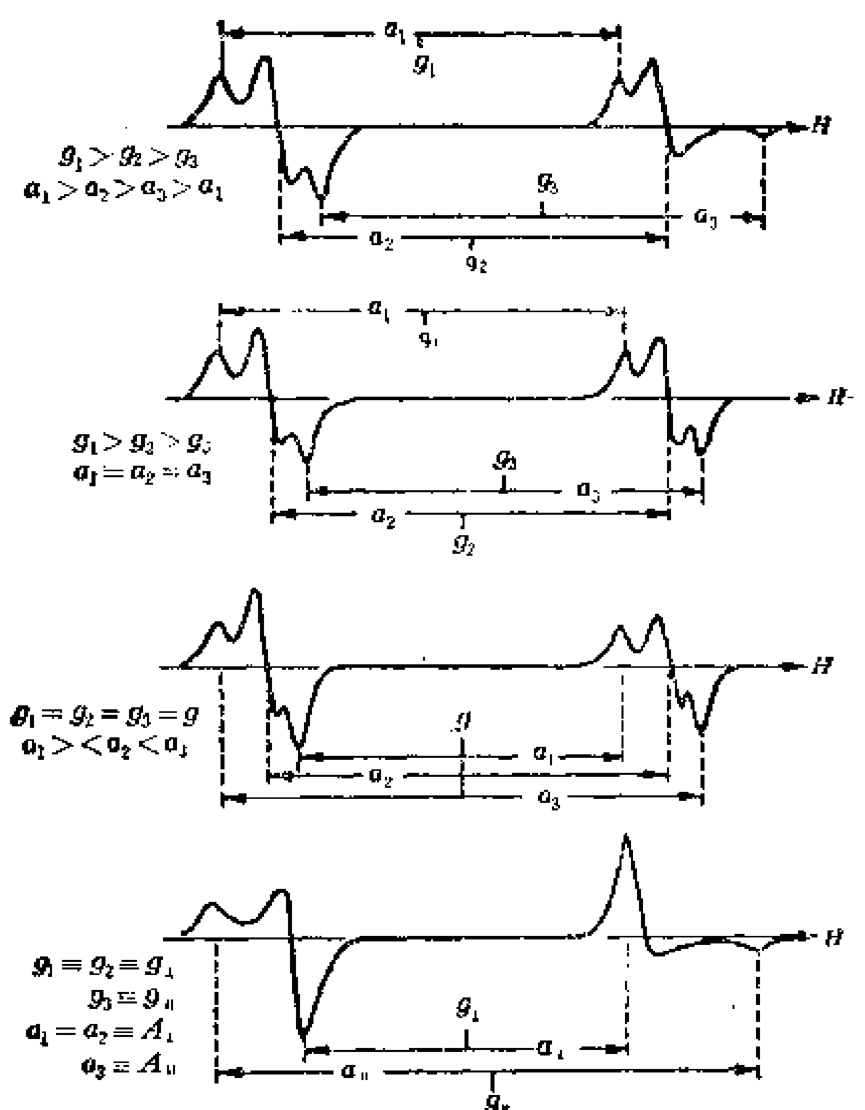


图 6-17 自旋－$\frac{1}{2}$－核的原子团粉末样品的典型ESR谱[28]

超精细作用在微分曲线上也同样产生特征模式。各向异性的超精细耦合常常伴随有各向异性的 g 值，从而常常使得粉末频谱相当复杂。含一个 $I=\frac{1}{2}$ 的核的顺磁性物种，其典型粉末样的频谱示于图6-17。要对更为复杂的实验频谱进行明确的



图 6-18 Cr^{3+} ($S=\frac{3}{2}$) 在一轴向磁场中的多晶谱[34b]

分析，经常需要采用双微波频率和改变核的同位素。

显示表面配合物精细结构高分辨谱的例子只有几个[34]，报告有关体相物种多晶谱的研究者却不乏其人。对于轴对称顺磁性离子，联合式(6-1)和（6-7）建立的自旋哈密顿算符，在磁场中产生的共振吸收由下列方程给出：

$$H_r(m_s\to m_s-1)=(h\nu_0/g\beta)-D\left(m_s-\frac{1}{2}\right)(3\cos^2\theta-1)$$

$$-(D\cos\theta\sin\theta)^2\times(g\beta/2h\nu_0)[24m_s(m_s-1)+9-4S(S+1)]$$

$$-(D\sin^2\theta)^2(g\beta/8h\nu_0)[2S(S+1)-6m_s(m_s-1)-3] \tag{6-41}$$

式中的θ为磁场矢量与唯一对称轴之间的夹角，假定g值的各向异性比之零场分裂效应要小。Cr^{3+}的多晶谱具有如图6-18所示形状[34b]，用$S=\frac{3}{2}$和$m_s=\frac{3}{2}$、$\frac{1}{2}$、$-\frac{1}{2}$、$-\frac{3}{2}$表征。由此频谱图所指明的结构可进行D的数学计算。

6.4. 应　用

6.4.1. O^-离子鉴识及其反应性能

ESR技术已经观察到表面上的O^-、O_2^-、O_3^-三种氧离子之中以O^-离子最为活泼，并且在多相催化中恐怕也最为重要。如附录6-C所示，ESR的理论频谱取决于$2p$轨道的能级集居，就图6-19(a)表示的能级图而言，g张量的主分量近似地由式(6-42)和(6-43)给出：

$$g_{zz}=g_e \tag{6-42}$$

$$g_{xx}{}^{❶}=g_{yy}=g_e+2\lambda/\Delta E \tag{6-43}$$

Mikhekin及其合作者[35]指出，采用图6-19(b)所示的图解，能够更好地说明TiO_2上的O^-能级，对此，g分量为：

$$g_{zz}=g_e \tag{6-44}$$

$$g_{xx}=g_e+2\lambda/\Delta E_1 \tag{6-45}$$

$$g_{yy}=g_e+2\lambda/\Delta E_2 \tag{6-46}$$

从两组方程中的任一组都可以明显看出，O^-的ESR频谱图对λ和ΔE的合理值都呈相当的各向异性，g张量两主分量大于g_e，但第三个分量接近等于g_e。

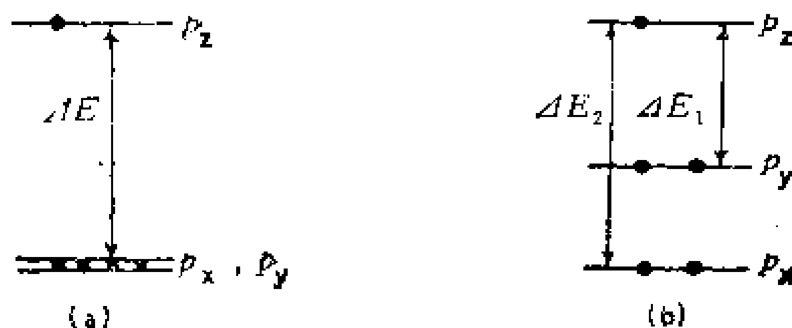


图 6-19　O^-的能级图

(a) —四方对称；(b) —正交对称

❶ 原文为 $g_{zz}=g_{yy}=g_e+2\lambda/\Delta E$。

氧或氧化氮吸附于TiO_2、SnO_2或ZnO上时，测得一对称谱图，其$g=2.003\pm0.001$，$\Delta H\approx3G$。虽然此谱已被Kwan[36]和随后的Van Hooff[37]指赋为O^-物种，但其对称性与理论频谱不一致，因此作为孤立O^-离子的指赋是值得怀疑的。Boudart[38]将高纯MgO加热到500℃后于25℃观察，得到一$g=2.0030$、$\Delta H=0.4G$的对称信号，被归属于(111)晶面上的三个O^-离子。可以认为这些离子经自旋交换机理而相互作用，因此产生对称的谱线。因为此种中心的浓度减小（超过三个数量级）与MgO的氢—氘交换反应活性下降有很好的关联，所以它在催化方面具有特别的意义。

TiO_2吸附氧后得到的ESR谱为$g_{zz}=2.002$、$g_{xx}=2.009$、$g_{yy}=2.020$，Mikheikin及其合作者[35]认为此谱与O^-的ESR谱一致；然而，若是如此，则为了要获得小g_{xx}值，必须要假定ΔE_1值相当大。稍后就证明了此谱就是O_2^-的ESR谱。

目前Shvets等[39]已用硅胶负载五氧化二钒观察到了O^-的较合理ESR谱，但该谱由于^{51}V超精细分裂而复杂化，不过作者能够推演得$g_\perp$值$=2.026$，并且$g_\perp>g_\parallel$。温度高于195K时，此物种通过V_2O_5/SiO_2样品吸附O_2或N_2O而形成。多数情况下也可以观察到O_2^-谱；但若300°吸附氧数分钟，抽空过剩氧后迅即降温到77K，则可得到纯O^-频谱，此吸附物种在室温下与氢、甲烷、乙烯、一氧化碳迅速反应。

Lansford和他的同事[40,41]及Tench和他的同事[2]都观察到了MgO上O^-的ESR谱，它的形成起因于包藏着捕集电子的MgO在低温条件下吸附了N_2O。使用$N_2{}^{17}O$业已证明吸附物种的确是O^-。图6-20所示ESR谱由$g_\perp=2.042$，$g_\parallel=2.0013$和$a_\perp=19.5G$、$a_\parallel=103G$表征；从超精细耦合可以说明未偶电子主要局限于$2p$轨道上；g值和超精细耦合常数与图6-19(a)的

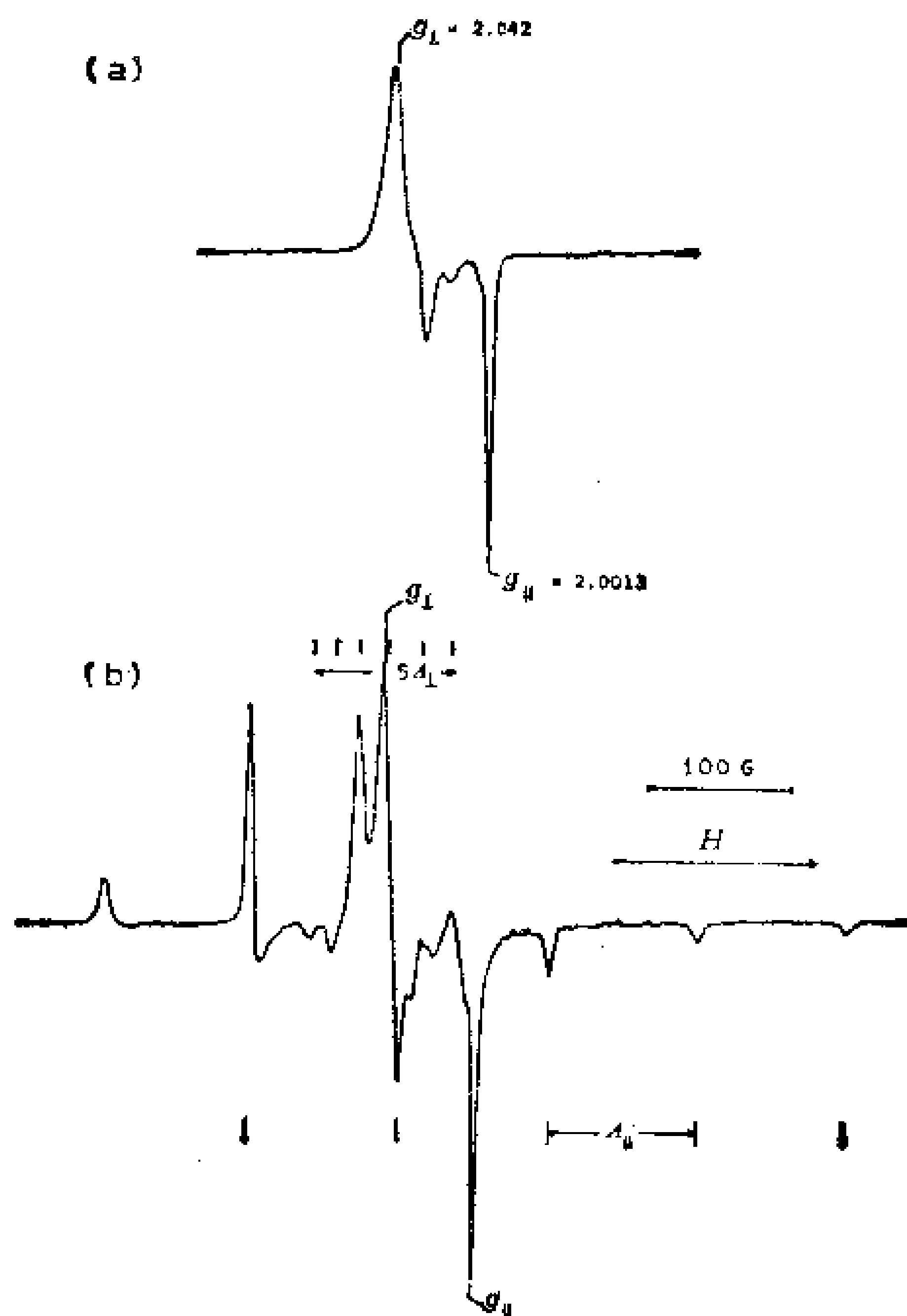


图 6-20　(a)—MgO上$^{16}O^-$的ESR谱，
(b)—富含^{17}O17.9%的O^-ESR谱[41]

能级图①一致。现已在许多不同晶体中观察到的 O^- 谱也与此结果相一致。

发生在气相、液相中和金属氧化物表面上的有关含 O^- 物种的离子—分子反应已有报导，Bohme 和 Young 的气相研究工作表明，对于低级烯 O^- 仅能加到乙烯，对于高级烯 O^- 通过转移一个氢原子或一个质子与其反应，就简单烷烃而言，氢原子转移是观察到的唯一反应[44]。Neta和 Schuler[45] 在研究溶液中反应时，同样也证明了 O^- 在双键上和芳烃上的加成反应相对来说是慢的，多数情况下脱氢原子反应占据优势。

已研究的表面上进行的最简单离子—分子反应是形成顺磁性基团的反应，例如[46~49]：



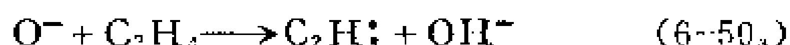
$$O^- + O_2 \longrightarrow O_3^- \qquad (6\text{-}47)$$



$$O^- + CO \longrightarrow CO_2^- \qquad (6\text{-}48)$$



$$O^- + CO_2 \longrightarrow CO_3^- \qquad (6\text{-}49)$$



$$O^- + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_3^{\cdot} + OH^- \qquad (6\text{-}50_a)$$



$$O^{2-} + C_2H_3^{\cdot} \longrightarrow H_2C{=}\dot{C}^- \cdots\cdots HO^- \qquad (6\text{-}50_b)$$



$$O^- + CH_3OH \longrightarrow \cdot CH_2OH + OH^- \qquad (6\text{-}51)$$

在这些情况下，都用ESR谱检测顺磁性反应生成物。但最近的工作证明，O^- 引起烷烃氢原子转移而形成烯烃[50]。认为该反应经过表面上生成一种醇盐中间物，并假定即使没有如 N_2O 这样的外来氧源，O^- 也应与某些过渡金属氧化物上的氧阴离子处于平衡，因此这些热生成的 O^- 离子可影响烃类的氧化脱氢。事实上，以前曾提出用这一机理解释过有关铁氧体对丁烯脱氢活性的动力学数据[51]。

6.4.2 顺磁性探针分子

① 其它为图6-20(a)。

有许多简单分子含有奇数电子，因此是顺磁性，15个电子的氧化氮（NO）便是这类“奇数”分子的一例。气相NO的ESR谱虽已进行过研究，但在Lunsford[10]发表氧化镁上吸附NO的研究结果之前，从未观察到预期的稳定NO分子的ESR谱。曾经试图观察稀有气体基底上的NO，但得到的是负结果，这大概是因为在低温下强自旋耦合和分子二聚的缘故。MgO经800℃脱气后于93K吸附^{14}NO和^{15}NO的ESR谱分别示于图6-$21_{(a)}$和图6-$21_{(b)}$，^{14}N的沿一主轴方向的超精细分裂为33G，沿另一主轴方向的分裂小于10G，此结果与晚近对单晶NH_3-OHCl中NO的研究相一致，后一研究报告提出可与之比较的超精细分裂，分别是36.4G和11.5G[52]，第三条主超精细分量是54G。

目前，对ZnO、ZnS[11]、γ-Al_2O_3、硅铝酸盐、硅镁酸盐[13]、A型沸石[53]、H型丝光沸石[54]、以及包括NaY[12]、MgY、CaY、BaY、SrY[55]、脱阳离子Y[12]、ScY、LaY、和AlHY[56]等各种Y型沸石上吸附分子的NO谱已进行了研究，就氧化氮（NO）分子来说，主要是作为探针，用以测定晶体场和磁场在特定吸附中心上的作用，根据g_{zz}值（H平行于N—O轴）即可测定$2p\pi_x^*$和$2p\pi_y^*$能级被晶体场引起的分裂。

如本章导言中指出的在γ-Al_2O_3和各种酸性铝硅酸盐上得到的一类NO吸附中心、被认为是暴露于表面上处在氧化物离子空位的铝离子[9]。此中心以未偶电子与铝离子之间的超精细互作用及非常强的晶体场作用表征。铝的超精细作用把每一根氮的超精细谱线分裂为六条，因此该多晶谱是相当复杂的。γ-Al_2O_3和硅铝的吸附中心数按自旋浓度表示约为10^{12}中心/cm^2[13]。脱阳离子Y型沸石存在与此同类的吸附中心，MgY、CaY、和SrY上也有较少量的这类吸附中心。

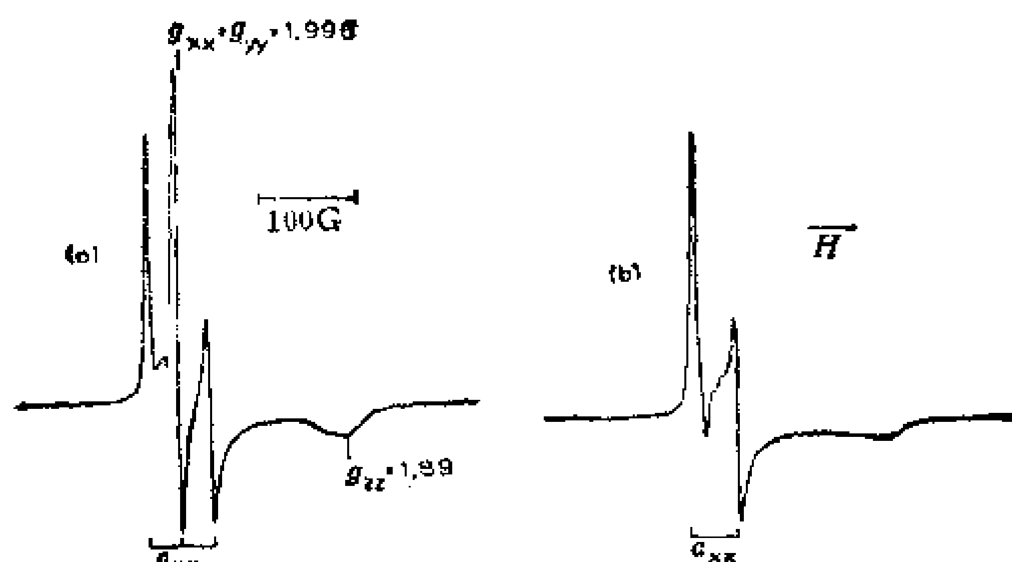
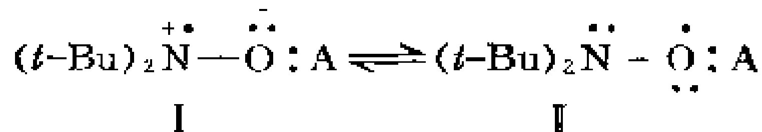


图 6-21 MgO经800℃预脱气后在-180℃吸附 ^{14}NO(a)和^{15}NO(b)的ESR谱[10]

过氧离子O_2^-的ESR谱也揭示了铝超精细结构，由它进一步证明了暴露的铝离子的存在。因为不存在氮的超精细分裂，所以O_2^-的ESR谱比NO的ESR谱略显简单。图6-6所示脱阳离子Y型沸石上吸附的O_2^- ESR谱[26]，反映出六线铝超精细图形，Y型沸石中的La^{3+}或Sc^{3+}离子上形成过氧离子时也观察到了类似的超精细作用[57]。应当指出，上述各种场合下为了形成顺磁性离子，必须在有O_2存在下用γ射线辐射沸石；然而，Shvets及其同事已经在硅胶负载的V_2O_5上吸附氧后，观察到了分辨很好的超精细结构[39,58,59]。

另一个引人兴趣的探针分子是二特丁基氧化亚氮，即DTBN，象NO一样是一个稳定的自由基。Lozos和Hoffman[60]证明DTBN的超精细分裂可用于测量表面Lewis酸性。氧化亚氮起Lewis碱作用，通过其氧的非键合电子配位一个电子受体（A）上，此配位作用引起N—Oπ电子体系重新分布，这相当

于提高了共振结构 I 的贡献，



使得电荷密度移向氧，自旋密度移向氮，自旋密度重新分布的结果，引起氧化亚氮的^{14}N超精细分裂的平行分量加大。

对于DTBN与许多溶液中的Lewis酸，以及与二氧化硅、硅铝和脱阳离子沸石上的酸性中心相互作用已经作过研究，它们的表面ESR谱表明DTBN吸附在两种不同类型的中心上：一种情况是DTBN通过氢键与表面羟基作用。除Y型沸石外所有的表面羟基都具有和酚类似的电子对受体的能力，而Y型沸石上的表面羟基则和C_6H_5OH的情形相似。DTBN与Y型沸石中Al^{3+}的相互作用和与硅酸铝中的Al^{3+}相互作用类似，但这两者都比溶液中$AlCl_3$的Lewis酸性弱。氧化铝表面上羟基的这种能力甚至弱于其它两类固体。

DTBN分子的使用，由于其在活性表面上的分解，多少有点复杂化。氧化亚氮的分解，部分是因为其与强B酸中心的作用；尽管如此，看来即使在强B酸中心存在下，这种技术也可用于测量L酸的相对强度。

6.4.3. 过渡金属配合物

运用ESR谱对了解某些过渡金属配合物在催化反应中的作用，已经取得了相当可观的进展。其中大部分工作都致力于沸石骨架内合成的配合物，虽然人们可预期在其它担体上也会形成相似的配合物。我们将用有关$[Cu^{II}(NH_3)_4]^{2+}$配合物的两项研究来说明这种技术的价值。

首先应当再次强调指出，因为多数催化体系的复杂性，必须使用若干种波谱技术和动力学实验阐明某一机理，甚至还可

能需要不少推断。本实例即由ESR和红外光谱数据、以及定量吸附实验一起来证实Y型沸石中形成的$[Cu^{II}(NH_3)_4]^{2+}$配合物[61]。由于受到弛豫时间或分子运动产生的限制，常常要求在25℃或更低的温度下得到ESR谱，而催化反应却常在高温下发生。红外光谱学常常不限于低温，因此有可能在和反应较为相似的条件下得到其光谱，就有可能证明在170℃温度条件下，当存在过量NH_3时存在着四氨配合物[62]。

在Cu(Ⅱ)NaY沸石上，NH_3被O_2或NO氧化的反应中，$[Cu^{II}(NH_3)_4]^{2+}$配合物似乎是一个活性催化剂，虽然这两种反应的机理大不相同。对O_2氧化NH_3的反应，可用ESR跟踪配合物中Cu(Ⅱ)⟶Cu(Ⅰ)的还原。结果表明，在约170℃时适宜反应速度下发生的整个反应当中，这一还原过程是一慢步骤[62]；此外ESR还证明，在有O_2存在时Cu(Ⅰ)很快又被重新氧化为Cu(Ⅱ)。动力学数据提示的结果是：对NH_3为一级反应，对O_2为零级反应，反应产物仅观察到N_2和H_2O。联合ESR数据与动力学结果，可以认为此反应的发生通过包含$[Cu^{II}(NH_3)_4]^{2+}$配合物的氧化还原机理进行。

对于NO氧化NH_3的反应，生成产物为N_2、N_2O和H_2O，反应在很低温度下发生，并且在110℃有一最大可逆值，见图6-22[63]。超过最大值，伴随四氨合铜配合物中Cu(Ⅱ)被还原为Cu(Ⅰ)，速度常数下降；通过ESR跟踪的这一还原步骤，仅当有NO参与时才是迅速的。此反应对NH_3是零级、对NO是一级。此外，动力学同位素效应在112℃时是$k_{NH_3}/k_{ND_3}\simeq1.5$，但在130℃却未看到这一现象。曾经假定NO与$NH_3$在Cu(Ⅱ)NaY沸石上的反应，当在升温下进行时必须包含该反应机理的一个慢步骤的变化，当温度低于110℃时认为NO与配位NH_3的反应是速控步骤；然而超过反应速度最大值时Cu(Ⅱ)还原为

Cu(I) 变得重要，NO重新氧化催化剂的速度大大低于其自身的还原，所以有利于进行不涉及氧化还原机理的反应。

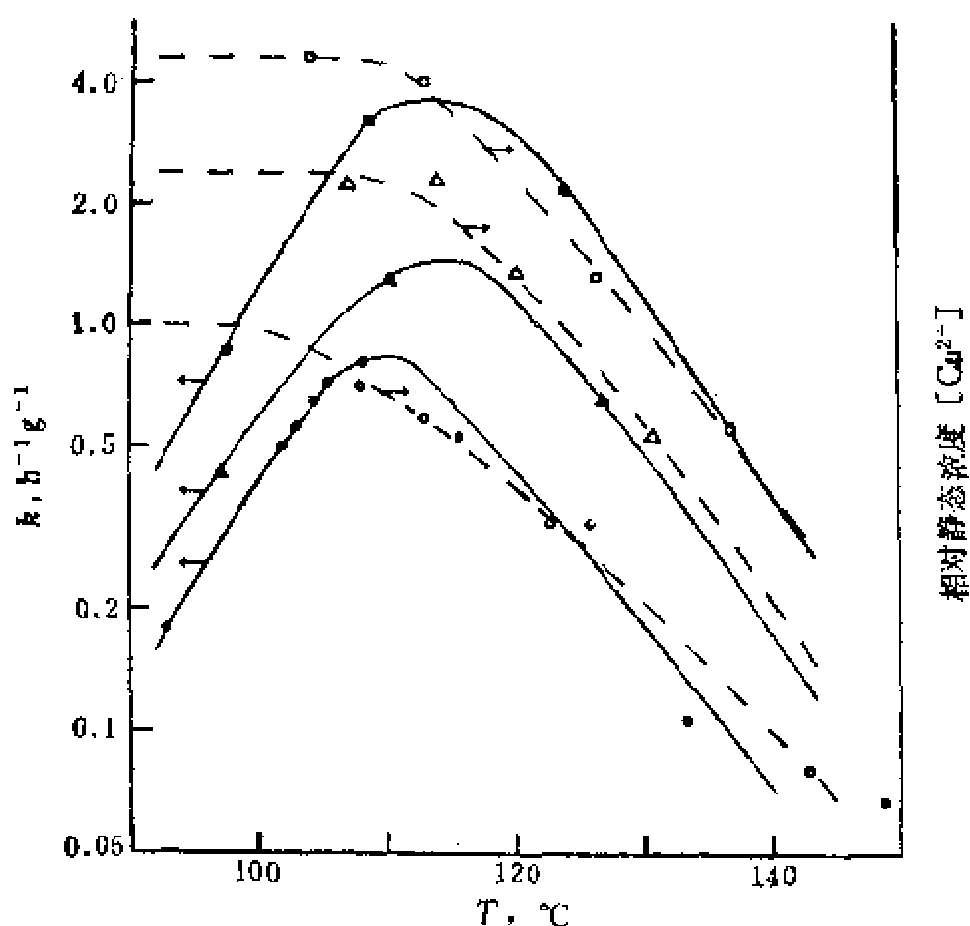


图 6-22 Cu(Ⅱ)Y上NH_3还原NO的速度常数与温度的关系（实线）和Cu^{2+}相对静态浓度与温度的关系（虚线）
●、○—6.5%；▲、△—14%；■、□—CuY44%

很明显，跟踪观察铜离子的氧化态，加深了我们对该离子在上述这两种氧化反应当中所起作用的理解，通过猝熄反应和测定Cu(Ⅱ)配合物中的自旋浓度，也可以达到这一目的。

6.5. 小　结

在有关多相催化的研究当中，ESR可用作对为数有限的

一些体系得到丰富情报的一种工具。之所以有这种局限性，是因为它需要孤立顺磁性分子或离子，最好只有一个未偶电子，而且还应具有既不太长又不太短的弛豫时间。虽然这种要求的确是限制性的，采用这种技术，全面地进行催化研究，还存在着不少问题，但在较为有利的条件下，依然能够在得到几何结构和电子结构的同时达到鉴别表面物种的目的。除此而外，ESR谱的高灵敏度又使其成为催化研究方面的一种理想手段。所以，ESR技术应当被看作是一种专门技术，而不是通用手段。

这个领域的进一步工作，无疑将会宣布ESR谱适合于研究过渡金属络合物和表面缺陷与表面离子。此外，由谱图变化解释分子运动的理论已经取得了新的进展，因此可以预期ESR谱学将会更加广泛地用于研究表面现象。再一个努力的方向，将是探求顺磁性离子在催化反应中的作用。

附　录

6-A．自旋系统量子力学

6-A．Ⅰ．波函数特性

A．归一化

$$\int_{\text{全空间}}\psi_i^*\psi_i d\tau=\langle\psi_i|\psi_i\rangle=1 \qquad (6\text{-}1\text{A})$$

B．正交归一化

$$\int_{\text{全空间}}\psi_i^*\psi_j d\tau=\langle\psi_i|\psi_j\rangle=0 \quad i\neq j \qquad (6\text{-}2\text{A})$$

$$=1 \quad i=j$$

C．由已知函数建立波函数

$$|\phi_n\rangle=C_{n1}|\psi_1\rangle+C_{n2}|\psi_2\rangle+C_{n3}|\psi_3\rangle+\cdots$$

$$=\sum C_{ni}|\psi_i\rangle \qquad (6\text{-}3\text{A})$$

C_{n1}，C_{n2}，…等是常数，因为归一化，$C_{n1}^2+C_{n2}^2+\cdots=1$。

D．电子自旋函数表示

$$m_s=+\frac{1}{2}\text{，表示为}|\alpha_e\rangle$$

$$m_s=-\frac{1}{2}\text{，表示为}|\beta_e\rangle$$

6-A．Ⅱ．自旋算符

A． z 方向（H∥z）：

$S_z|\alpha_e\rangle=+\frac{1}{2}|\alpha_e\rangle$，$S_z|\beta_e\rangle=-\frac{1}{2}|\beta_e\rangle$．通常，$S_z|m_s\rangle=m_s|m_s\rangle$

B． x 方向和 y 方向：采用移位算符较为方便。

（1）定义

$$S^+=S_x+iS_y$$
$$S^-=S_x-iS_y$$

（2）由此定义可得

$$S_x=\frac{1}{2}(S^++S^-)$$

$$iS_y=\frac{1}{2}(S^+-S^-)$$

（3）运算

$S^+|\alpha_e\rangle=0$，$S^-|\beta_e\rangle=0$，

$S^+|\beta_e\rangle=|\alpha_e\rangle$，$S^-|\alpha_e\rangle=|\beta_e\rangle$，

通常，对自旋 S 和本征函数 m_s 来说，

$$\langle m_s+1|S^+|m_s\rangle=\langle m_s|S^-|m_s+1\rangle=[S(S-1)-m_s(m_s+1)]^{1/2} \qquad (6\text{-}4\,\text{A})$$

6-A.Ⅲ. 轨道角动量算符

A. 对波函数的m_L部分发生影响，其它同自旋算符。

B. 运算

$$L_z|m_L\rangle = m_L|m_L\rangle \tag{6-5 A}$$

$$\langle m_L+1|L^+|m_L\rangle = \langle m_L|L^-|m_L+1\rangle = [L(L+1)-m_L(m_L+1)]^{1/2} \tag{6-6 A}$$

C. 例如，对一p轨道（$L=1$）计算$L^-|m_L=0\rangle$：

$$L^-|m_L=0\rangle = 2^{1/2}|m_L=-1\rangle,$$

或者，简便地有：

$$L^-|0\rangle = 2^{1/2}|-1\rangle$$

6-A.Ⅳ 波动方程矩阵表示

A. 将波函数（本征函数）表示为正交归一化波函数的和，一般后者为由ψ_i表示的自旋函数。

$$|\phi_n\rangle = \sum_j C_{nj}|\psi_j\rangle \tag{6-7 A}$$

B. 再以一算符P作用于波函数$p_n|\phi_n\rangle = \sum_j c_{nj}P|\psi_j\rangle$，$P$为自旋算符，$p_n$在这里为相应的本征值。

C. 方程两边各乘以$\langle\psi_i|$，有

$$\langle\psi_i|p_n|\phi_n\rangle = \sum_j c_{nj}\langle\psi_i|P|\psi_j\rangle \tag{6-8 A}$$

和

$$\langle\psi_i|p_n|\sum_j c_{nj}|\psi_j\rangle = \sum_j c_{nj}p_n\langle\psi_i|\psi_j\rangle \tag{6-9 A}$$

D. 将式（6-9 A）代入式（6-8 A）

$$\sum_j c_{nj}p_n\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \sum_j c_{nj}\langle\psi_i|P|\psi_j\rangle \tag{6-10 A}$$

或

$$\sum_i c_{ni}[\langle\psi_i|P|\psi_j\rangle - p_n\langle\psi_i|\psi_j\rangle]=0 \qquad (6\text{-}11\,A)$$

E．作为一例，令$|\phi\rangle=c_1|1\rangle+c_2|2\rangle$，则由式（6-11 A）可得：

$$c_1(\langle 1|P|1\rangle - p)+c_2\langle 1|P|2\rangle=0 \qquad (6\text{-}12\,A)$$

$$c_1\langle 2|P|1\rangle + c_2(\langle 2|P|2\rangle - p)=0 \qquad (6\text{-}13\,A)$$

F．可将方程（6-12 A）和（6-13 A）中的数列或式（6-11 A）中的方程组表示为两矩阵的乘积；矩阵乘法运算将表明这是正确的。

$$\begin{pmatrix}\langle 1|P|1\rangle - p & \langle 1|P|2\rangle \\ \langle 2|P|1\rangle & \langle 2|P|2\rangle - p\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_1\\ c_2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0\\ 0\end{pmatrix} \qquad (6\text{-}14\,A)$$

对此简化符号，得到

$$\begin{matrix} & |1\rangle \quad\quad |2\rangle \\ \begin{matrix}\langle 1| \\ \langle 2|\end{matrix} & \begin{pmatrix}P_{11}-p & P_{12} \\ P_{21} & P_{22}-p\end{pmatrix}\end{matrix}\begin{pmatrix}c_1\\ c_2\end{pmatrix}=0 \qquad (6\text{-}15\,A)$$

G．使最左边矩阵为一行列式，并令其等于零：

$$\begin{vmatrix}P_{11}-p & P_{12} \\ P_{21} & P_{22}-p\end{vmatrix}=0 \qquad (6\text{-}16\,A)$$

可求出本征值p（例如该系统的能级）。于是用标准方法即可对p值解出此行列式（即所谓久期行列式）。

H．使方程（6-12 A）或者（6-13 A）与归一化限制$c_1^2+c_2^2=1$结合，求出对应于每一p的c_1和c_2值。

6-B．由自旋哈密顿算符确定能级

氢原子的自旋哈密顿算符可用于确定外磁场存在下的能级。按 6-2 A 节所述，在本特例中如果认识到g因子和超精细

常数实质上是标量，可进行简化处理。若规定 z 方向为磁场方向，则在此情况下导致另一简化的结果，$H=H_z$和$H_x=H_y=0$，因而

$$\mathbf{H}\cdot\mathbf{S}=(0,0,H_z)\begin{pmatrix}S_x\\S_y\\S_z\end{pmatrix}=H_zS_z,$$

(6-1B)

展开标积**I·S**后，方程（6-1）变为：

$$\mathscr{H}_s=g\beta HS_z-g_n\beta_nHI_z+a(I_xS_x+I_yS_y+I_zS_z)$$

(6-2B)

或者用移位算符（附录6-A）表示为：

$$\mathscr{H}_s=g\beta HS_z-g_n\beta_nHI_z+a\left[\frac{1}{2}(I^+S^-+I^-S^+)+I_zS_z\right]$$

(6-3B)

继续进行能级计算的讨论之前，有必要离开主题扼要地说明一下波函数。自旋哈密顿算符仅作用于波函数的自旋部分。每一未偶电子有一自旋矢量 $S=\frac{1}{2}$，它具有自旋量子数$m_s=+\frac{1}{2}$和$m_s=-\frac{1}{2}$，这两种自旋态的波函数分别以 $|\alpha_e\rangle$ 和 $|\beta_e\rangle$ 表示。同样，质子的核自旋矢量 $I=\frac{1}{2}$，其自旋波函数为 $|\alpha_n\rangle$ 和 $|\beta_n\rangle$。本例中这些波函数将作为我们计算能级的基函数；虽然有时采用这些自旋态的线性组合来的方便。

按照附录6-A所示，有可能将波动方程列成两矩阵的乘积。

$$
\begin{array}{c}
 \\
\langle\alpha_e\alpha_n| \\
\langle\alpha_e\beta_n| \\
\langle\beta_e\alpha_n| \\
\langle\beta_e\beta_n|
\end{array}
\begin{array}{c}
\begin{array}{cccc} |\alpha_e\alpha_n\rangle & |\alpha_e\beta_n\rangle & |\beta_e\alpha_n\rangle & |\beta_e\beta_n\rangle \end{array} \\
\begin{bmatrix}
\mathscr{H}_{11}-E & \mathscr{H}_{12} & \mathscr{H}_{13} & \mathscr{H}_{14} \\
\mathscr{H}_{21} & \mathscr{H}_{22}-E & \mathscr{H}_{23} & \mathscr{H}_{24} \\
\mathscr{H}_{31} & \mathscr{H}_{32} & \mathscr{H}_{33}-E & \mathscr{H}_{34} \\
\mathscr{H}_{41} & \mathscr{H}_{42} & \mathscr{H}_{43} & \mathscr{H}_{44}-E
\end{bmatrix}
\end{array}
\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{bmatrix} = 0.
$$

(6-4 B)

式中 $\mathscr{H}_{11}=\langle\alpha_e\alpha_n|\mathscr{H}_s|\alpha_e\alpha_n\rangle$，$\mathscr{H}_{12}=\langle\alpha_e\alpha_n|\mathscr{H}_s|\alpha_e\beta_n\rangle\cdots\cdots$藉$\mathscr{H}_s$作用于波函数，可求出这些矩阵元素的值，展开$\mathscr{H}_{11}$并将其作用于波函数，得到：

$$
\langle\alpha_e\alpha_n|g\beta HS_z-g_n\beta_nHI_z+a\left[\frac{1}{2}(I^+S^-+I^-S^+)+I_zS_z\right]|\alpha_e\alpha_n\rangle \tag{6-5 B}
$$

$$
=\frac{1}{2}g\beta H\langle\alpha_e\alpha_n|\alpha_e\alpha_n\rangle-\frac{1}{2}g_n\beta_nH\langle\alpha_e\alpha_n|\alpha_e\alpha_n\rangle+\frac{1}{4}a\langle\alpha_e\alpha_n|\alpha_e\alpha_n\rangle \tag{6-6 B}
$$

$$
=\frac{1}{2}g\beta H-\frac{1}{2}g_n\beta_nH+\frac{1}{4}a \tag{6-7 B}
$$

因为$\langle\alpha_e\alpha_n|\alpha_e\alpha_n\rangle=1$，$I^+S^-|\alpha_e\alpha_n\rangle=I^-S^+|\alpha_e\alpha_n\rangle=0$、$\mathscr{H}_{12}$的矩阵元为：

$$
\langle\alpha_e\alpha_n|g\beta HS_z-g_n\beta_nHI_z+a\left[\frac{1}{2}(I^+S^-+I^-S^+)I_zS_z\right]|\alpha_e\beta_n\rangle \tag{6-8 B}
$$

$$= \frac{1}{2} g\beta H \langle \alpha_e\alpha_n | \alpha_e\beta_n \rangle - \frac{1}{2} g_n\beta_n H \langle \alpha_e\alpha_n | \alpha_e\beta_n \rangle$$

$$+ \frac{1}{2} a \langle \alpha_e\alpha_n | \beta_e\beta_n \rangle - \frac{1}{4} a \langle \alpha_e\alpha_n | \alpha_e\beta_n \rangle = 0 \quad (6\text{-}9\text{B})$$

由于$\langle \alpha_e\alpha_n | \alpha_e\beta_n \rangle = \langle \alpha_e\alpha_n | \beta_e\alpha_n \rangle = 0$。

为了求算系统的能级，将最左面的矩阵表示为一行列式、并令其等于零。实际上、此久期行列式是解式（6-11A）方程组的一种惯常方法。4×4行列式变为：

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}(\Delta_e - \Delta_n) + \frac{1}{4}a - E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(\Delta_e + \Delta_n) - \frac{1}{4}a - E & \frac{1}{2}a & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}a & -\frac{1}{2}(\Delta_e + \Delta_n) - \frac{1}{4}a - E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2}(\Delta_e + \Delta_n) + \frac{1}{4}a - E \end{vmatrix} = 0$$

（6-10B）

在这里，$\Delta_e = g\beta H$，$\Delta_n = g_n\beta_n H$。由于对称性，此行列式可分解为两个1×1行列式和1个2×2行列式，求解E得到：

$$E_1 = \frac{1}{2}(\Delta_e - \Delta_n) + \frac{1}{4}a \quad (6\text{-}11\text{B})$$

$$E_2 = \left[\frac{1}{4}(\Delta_e + \Delta_n)^2 + \frac{1}{4}a^2\right]^{1/2} - \frac{1}{4}a$$

（6-12B）

$$E_3 = -\left[\frac{1}{4}(\Delta_e + \Delta_n)^2 + \frac{1}{4}a^2\right]^{1/2} - \frac{1}{4}a$$

（6-13B）

$$E_4 = -\frac{1}{2}(\Delta_e - \Delta_n) + \frac{1}{4}a \quad (6\text{-}14\text{B})$$

这些能级的变化与外磁场的关系如图 6-2 所示。值得注意的是，超精细项 a 不是磁场的函数；相反，Δ_e和Δ_n却与磁场呈线性关系。X带的顺磁共振谱仪，其磁场约为3000 G，这意味着 Δ_e和 Δ_n分别约为 9000和 15MHz。比较起来，a 约为 1400 MHz，在高磁场下十分近似。

$$E_2 \simeq \frac{1}{2}(\Delta_e + \Delta_n) - \frac{1}{4}a \qquad (6\text{-}15\text{B})$$

$$E_3 \simeq -\frac{1}{2}(\Delta_e + \Delta_n) - \frac{1}{4}a \qquad (6\text{-}16\text{B})$$

此时，为了确定允许跃迁的能级，就必须求出相应于每一能级的波函数。这些波函数具有如下形式：

$$|\theta_i\rangle = c_{i1}|\alpha_e\alpha_n\rangle + c_{i2}|\alpha_e\beta_n\rangle + c_{i3}|\beta_e\alpha_n\rangle + c_{i4}|\beta_e\beta_n\rangle \qquad (6\text{-}17\text{B})$$

式中的各 c 即方程（6-7A）中的 c，i 表示对应于此波函数的特定能级。用矩阵乘法展开方程（6-4B），即得 4 个线性方程：

$$c_{i1}(\mathscr{H}_{11} - E_i) + c_{i2}(0) + c_{i3}(0) + c_{i4}(0) = 0 \qquad (6\text{-}18\text{B})$$

$$c_{i1}(0) + c_{i2}(\mathscr{H}_{22} - E_i) + c_{i3}\left(\frac{1}{2}a\right) + c_{i4}(0) = 0 \qquad (6\text{-}19\text{B})$$

$$c_{i1}(0) + c_{i2}\left(\frac{1}{2}a\right) + c_{i3}(\mathscr{H}_{33} - E_i) + c_{i4}(0) = 0 \qquad (6\text{-}20\text{B})$$

$$c_{i1}(0) + c_{i2}(0) + c_{i3}(0) + c_{i4}(\mathscr{H}_{44} - E_i) = 0 \qquad (6\text{-}21\text{B})$$

第 5 个方程由归一化限制得到：

$$c_{i1}^2 + c_{i2}^2 + c_{i3}^2 + c_{i4}^2 = 1 \qquad (6\text{-}22\text{B})$$

当 $E=E_1$ 时，其解显然为 $c_{11}=1$，$c_{12}=c_{13}=c_{14}=0$；或者，相适的波函数为 $|\theta_1\rangle=|\alpha_e\alpha_n\rangle$。同理有：$|\theta_4\rangle=|\beta_e\beta_n\rangle$。对于 $i=2$ 或 3，$c_{i1}=c_{i4}=0$和

$$c_{i2}=\mp\frac{1}{2}a\left\{\left[\frac{1}{2}(\Delta_e+\Delta_n)-\frac{1}{4}a-E_i\right]^2+\left(\frac{1}{2}a\right)^2\right\}^{-1/2},\qquad(6\text{-}23\text{B})$$

$$c_{i3}=\pm\left[\frac{1}{2}(\Delta_e+\Delta_n)-\frac{1}{4}a-E_i\right]\left\{\left[\frac{1}{2}(\Delta_e+\Delta_n)-\frac{1}{4}a-E_i\right]^2+\left(\frac{1}{2}a\right)^2\right\}^{-1/2}\qquad(6\text{-}24\text{B})$$

当磁场大到$\frac{1}{4}(\Delta_e+\Delta_n)^2\gg\frac{1}{4}a^2$ 时则 $c_{22}\simeq1$、$c_{23}\simeq0$，或者 $|\theta_2\rangle\simeq|\alpha_e\beta_n\rangle$；相类似，有$c_{32}\simeq0$、$c_{33}\simeq1$，或者$|\theta_3\rangle\simeq|\beta_e\alpha_n\rangle$。这些高场近似的波函数连同它们各自的能级，一并绘示于图6-2。

现在，我们有可能利用这些一级波函数来确定在外磁场条件下，氢原子四个能级的各能级间的跃迁几率。由一自旋态跃迁到另一自旋态通过振荡磁场$2H_1\cos\omega t$的作用产生，振荡磁场是微波场的磁分量。在常用的 TE_{102} 模式的共振腔中，此振荡场垂直于静磁场，因此，在我们的参考系中它处于 x 或 y 方向。这一弱场产生另一种塞曼作用，后者成为一种"依时微扰"。

$$\mathscr{H}_1(t)=2g\beta\mathbf{H}_1\cdot\mathbf{S}\cos\omega t\qquad(6\text{-}25\text{B})$$

只考虑 x 方向时，它变为：

$$\mathscr{H}_1(t)=2g\beta H_1S_x\cos\omega t\qquad(6\text{-}26\text{B})$$

依时微扰引起的从状态 n 跃迁到状态 m 的几率等于：

$$P_{nm}=(2\pi/h^2)|\langle n|g\beta H_1S_x|m\rangle|^2\delta(\omega_{mn}-\omega) \qquad (6\text{-}27\text{B})$$

$\delta(\omega_{mn}-\omega)$ 函数代表要满足共振条件（即微波频率必须等于共振频率）。

现在必须计算各种状态 n 和 m 的 $|\langle n|g\beta h_1 s_x|m\rangle|^2$ 项、或 $g^2\beta^2h_1^2\langle n|s_x|m\rangle$ 项。例如，令 $n=|\alpha_e\beta_n\rangle$ 和 $m=|\alpha_e\alpha_n\rangle$，经积分变为

$$\langle\alpha_e\beta_n|S_x|\alpha_e\alpha_n\rangle=\langle\alpha_e\beta_n\left|\frac{1}{2}(S^++S^-)\right|\alpha_e\alpha_n\rangle$$

$$=\frac{1}{2}\langle\alpha_e\beta_n|\beta_e\alpha_n\rangle=0 \qquad (6\text{-}28\text{B})$$

因为正交关系，所以$P_{nm}=0$，这两种状态之间不能发生跃迁；另一方面，对 $n=|\alpha_e\beta_n\rangle$和 $m=|\beta_e\beta_n\rangle$进行积分计算，得出一值为1/2。由这些结果便得到更为通用的选择定律。

$$\Delta m_s=\pm1 \quad 和 \quad \Delta m_I=0$$

氢原子的 ESR谱，可被解释为能级 E_1和 E_3间及E_2和E_4间的跃迁，产生共振的频率如下：

$$h\nu_{13}=E_1-E_3$$

$$=\frac{1}{2}(\Delta_e-\Delta_n)+\frac{1}{4}a+\frac{1}{2}(\Delta_e+\Delta_n)+\frac{1}{4}a$$

$$=g\beta H+\frac{1}{2}a \qquad (6\text{-}29\text{B})$$

和

$$h\nu_{24}=E_2-E_4$$

$$=\frac{1}{2}(\Delta_e+\Delta_n)-\frac{1}{4}a+\frac{1}{2}(\Delta_e-\Delta_n)-\frac{1}{4}a$$

$$= g\beta H - \frac{1}{2}a \qquad (6\text{-}30\text{B})$$

超精细耦合常数由下式方便地得到：

$$a = h\nu_{13} - h\nu_{24} \qquad (6\text{-}31\text{B})$$

常以高斯（G）单位报告共振条件和耦合常数、或更为精确的超精细分裂a'，而不用能量单位表示，在此情况下，方程(6-29B)～(6-31B)应除以$g\beta$，

$$a' = \frac{a}{g\beta} = h\frac{\nu_{13} - \nu_{24}}{g\beta} \qquad (6\text{-}32\text{B})$$

这里所介绍的由自旋哈密顿算符术算能级，然后确定允许跃迁的方法是颇为通用的，采用合适的自旋哈密顿算符尚可用于更为复杂的体系。表面研究当中特别关心的是其g值和超精细耦合常数不是各向同性的分子，这将在后面两部分加以讨论。

6-C．g张量

上述部分视g值为一标量。因为氢原子上的未偶电子占据球形对称s轨道，所以g值的确是一很近似的标量；但是，如果未偶电子具有p或d特征，则此电子即具有自旋和轨道角动量。结果自旋不是正好沿外磁场方向量子化，g值在自旋哈密顿算符的塞曼项中变为一张量。

$$\begin{aligned}\mathscr{H} &= \beta \mathbf{H}\cdot\mathbf{g}\cdot\mathbf{S}\\ &= (H_x, H_y, H_z)\begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz}\\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz}\\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz}\end{pmatrix}\begin{pmatrix} S_x\\ S_y\\ S_z\end{pmatrix}\end{aligned} \qquad (6\text{-}1\text{C})$$

g张量一词的含义可用一简单例子说明。我们重新定义坐标系、使自旋沿z轴量子化，于是磁场矢量处于图6-12所示空间的某些不同取向上。展开方程（6-1C）中的哈密顿算符可得：

$$\mathscr{H}=\beta(H_xg_{xz}S_z+H_yg_{yz}S_z+H_zg_{zz}S_z) \qquad (6\text{-}2\mathrm{C})$$

应用自旋函数$|\alpha\rangle$和$|\beta\rangle$，则能级为

$$E_1=(\beta/2)(H_xg_{xz}+H_yg_{yz}+H_zg_{zz}) \qquad (6\text{-}3\mathrm{C})$$

$$E_2=-(\beta/2)(H_xg_{xz}+H_yg_{yz}+H_zg_{zz}) \qquad (6\text{-}4\mathrm{C})$$

或者

$$\Delta E=(\beta/2)(H_xg_{xz}+H_yg_{yz}+H_zg_{zz}) \qquad (6\text{-}5\mathrm{C})$$

由方程（6-5C）可以看出共振条件如何变为g张量的非对角分量的函数。

g张量的形式取决于如何选择正交轴。如果轴系统选择为沿分子对称轴方向，则g张量仅含对角项、而其非对角项为零。从多晶谱中导出的主g值正好是这种对角矩阵上的对角元，即

$$\boldsymbol{g}=\begin{pmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{pmatrix} \qquad (6\text{-}6\mathrm{C})$$

然而应当认识到，对于多晶样品，仅基于实验数据不可能把任一主g值指定给特定的分子轴，常常要从理论上考虑合理地实现上述的指定。

比较自旋哈密顿算符中从塞曼项算出的能量和真实哈密顿算符中相当项得到的能量，可以很容易地把g张量与自旋系统的更为基本的性质关联起来。真实哈密顿算符中的相当项，包括外磁场与轨道电子产生的磁矩间的作用、外磁场与电子自旋产生的磁矩间的作用、以及轨道磁矩与自旋磁矩间作用。这些

作用可表示为对于该系统总哈密顿算符的微扰。

$$\mathscr{H}_{微扰}=\beta\mathbf{H}\cdot\mathbf{L}+g_e\beta\mathbf{H}\cdot\mathbf{S}+\lambda\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} \qquad (6\text{-}7\,C)$$

式中$\mathbf{L}$是角动量算符，g_e是自由电子的g值(=2.0023)，λ是自旋一轨道偶合常数。

若仅考虑z方向，上式变为：

$$\mathscr{H}_{微扰}=\beta H_zL_z+g_e\beta H_zS_z+\lambda L_zS_z \qquad (6\text{-}8\,C)$$

根据微扰理论，这三项引起的能量位移由下式给出：

$$E=E_0+\langle\psi_0|\mathscr{H}_{微扰}|\psi_0\rangle-\sum_{n\neq0}\frac{\langle\psi_0|\mathscr{H}_{微扰}|\psi_n\rangle\langle\psi_n|\mathscr{H}_{微扰}|\psi_0\rangle}{E_n-E_0}$$

$$(6\text{-}9\,C)$$

式中E_0是未微扰的能量，E_n是第n个受激电子态的能量。常发现仅最低受激态在累加求和中是重要的，而且这些受激态间距离与E_0的距离相比常常靠的很近，因此$E_n-E_0=\Delta E$。应用"闭包关系"$(\Sigma|\psi_n\rangle\langle\psi_n|=1)$，此能量变为：

$$E=E_0+\langle\psi_0|\mathscr{H}_{微扰}|\psi_0\rangle-(1/\Delta E)\langle\psi_0|\mathscr{H}_{微扰}{}^2|\psi_0\rangle$$

$$(6\text{-}10\,C)$$

波函数ψ_0包括自旋项和空间项，分别用$|\alpha\rangle$和$|\theta_0\rangle$表示。

现在必须用$\mathscr{H}_{微扰}$算符对方程(6-10C)进行积分运算。保留S_z中第一级的项。对于第一积分，

$$\psi_0|\beta H_zL_z+g_e\beta H_zS_z+L_zS_z|\psi_0\rangle=g_e\beta H_z\langle\alpha|S_z|\alpha\rangle$$

$$(6\text{-}11\,C)$$

因为

$$\langle\theta_0|L_z|\theta_0\rangle=0 \qquad (6\text{-}12\,C)$$

在特定情况下，当假定θ_0为p_x波函数时，可以证明方程(6-12c)能够成立。算符L_z表示为：

$$-i\,(x\partial/\partial y-y\partial/\partial x)$$

而且$p_x = xf(r)$，则

$$\langle p_x | -i\left[x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right] | xf(r)\rangle = \langle p_x | iyf(r)\rangle$$
$$= \langle p_x | ip_y\rangle = 0 \qquad (6\text{-}13\,C)$$

对于第二积分：

$$\mathscr{H}_{微扰}{}^2 = 2g_e\beta^2 H_z^2 S_z L_z + 2\lambda\beta H_z L_z^2 S_z$$
$$+ S_z\text{中除第一级以外的项} \qquad (6\text{-}14\,C)$$

因为$2g_e\beta^2 H_z^2 S_z L_z$项可以得出一个像方程（6-12 C）的积分，所以此项（即$2g_e\beta^2 H_z^2 S_z L_z$）可省略，因此得到

$$\langle\psi_0 | \mathscr{H}_{微扰}{}^2 | \psi_0\rangle = 2\lambda\beta H_z \langle\theta_0 | L_z^2 | \theta_0\rangle \langle 2 | S_z | \alpha\rangle \qquad (6\text{-}15\,C)$$

和其能量式：

$$E = E_0 + g_e\beta H_z \langle\alpha | S_z | \alpha\rangle - \frac{2\lambda\beta H_z}{\Delta E}\langle\theta_0 | L_z^2 | \theta_0\rangle \langle\alpha | S_z | \alpha\rangle$$
$$(6\text{-}16\,C)$$

使从自旋哈密顿算符导出的项等于真实哈密顿算符（S_z中第一级）得到的项相等是合理的，即

$$g_{zz}\beta H_z \langle\alpha | S_z | \alpha\rangle$$
$$= g_e\beta H_z \langle 2 | S_z | \alpha\rangle - \frac{2\lambda\beta H_z}{\Delta E}\langle\theta_0 | L_z^2 | \theta_0\rangle \langle\alpha | S_z | \alpha\rangle \qquad (6\text{-}17\,C)$$

再除以$\beta H_z \langle\alpha | S_z | \alpha\rangle$，即得$g_{zz}$的一级表达式：

$$g_{zz} = g_e - 2\lambda\langle\theta_0 | L_z^2 | \theta_0\rangle / \Delta E \qquad (6\text{-}18\,C)$$

由最终方程可以得出：当（a）积分$\langle\theta_0 | L_z^2 | \theta_0\rangle$不为零和（$b$）电子受激态能量与基态能量很接近时，其$g$值将与自由电子$g$值有很大的偏差。$g$张量的其它主值具有和方程（6-18 C）所示的相同形式。

通过计算O^-的g值可以说明这些方程的应用。实验已经证

明，捕集在氧化镁上的O^-，其能级组态为$p_x^2 p_y^2 p_z^1$，在这里p_x和p_y是简并的，如图6-19所示。由于基态和激发态必须用四电子波函数描述，这一体系看来似乎复杂；但是，考虑到可将受激态看作是由一p_z能级空位转移到简并的p_x、p_y能级，从而可以简化。如此，我们研究的体系仅涉及一个电子空位，而且在此新体系中能级将颠倒。如果继续以$E_{pz}-E_{p_xp_y}$定义ΔE，则方程（6-9 C）中的E_n-E_0项（现在等于$E_{p_xp_y}-E_{p_z}$）必须改换符号，并且

$$g_{zz}=g_e+2\lambda\langle\theta_0|L_z^2|\theta_0\rangle/\Delta E \qquad (6\text{-}19\text{ C})$$

若令λ改换符号、或假定为不同的自旋函数，也可得到相同的结果。

因为$i(x\partial/\partial y-y\partial/\partial x)zf(r)=0$，所以进行

$$L_z^2|\theta_0\rangle=L_z^2|p_z\rangle=0 \qquad (6\text{-}20\text{ C})$$

运算之后，可以算得方程（6-19 C）中的第二项为零，这意味着g_{zz}等于自由电子的g_e值。对于x方向，

$$g_{xx}^{❶}=g_e+2\lambda\langle|\theta_0|L_x^2|\theta_0\rangle/\Delta E \qquad (6\text{-}21\text{ C})$$

就第二项再进行运算可得：

$$L_x^2|\theta_0\rangle=L_x^2|p_z\rangle=|\theta_0\rangle \qquad (6\text{-}22\text{ C})$$

因为

$$i\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)zf(r)=-iyf(r) \qquad (6\text{-}23\text{ C})$$

$$-i\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)[-iyf(r)]=zf(r) \qquad (6\text{-}24\text{ C})$$

所以得出：

---

❶ 原文为g_{zz}。——译者

$$g_{xx}=g_e+2\lambda/\Delta E \qquad (6\text{-}25\,C)$$

以相似的方法可以证明$g_{yy}=g_{zz}$。

6-D. 超精细张量

对于氢原子来说，也可以把方程（6-1）中的超精细常数a认为是一标量；然而，因为在顺磁性物种中各方向的相互作用，一般说它是一个张量。所以自旋哈密顿算符中的超精细项更正确地应写为$\mathbf{S}\cdot\mathbf{a}\cdot\mathbf{I}$, $\mathbf{a}$在这里是超精细耦合张量。

正式推导超精细张量之前，先讨论有关贡献给此张量的各种类型的互作用或许是值得的。核磁矩和电子磁矩之间的耦合，可以方便地分为两部分，即各向同性部分和取决于取向的部分。前者是未偶电子在核上存在的有限几率造成的结果，这类作用称之为接触作用，由下面的常数描述：

$$A_{iso}=(8\pi/3)g\beta g_n\beta_n|\psi(0)|^2 \qquad (6\text{-}1\,D)$$

其中$|\psi(0)|^2$项是未偶电子在核上（$r=0$）时所具有的波函数绝对值的平方。现在我们应当回想到，只有s轨道在核上具有一有限的几率密度，p、d及更高的轨道却不具有，而s波函数因为是球对称的，所以这种超精细项是各向同性的，可在空间的一点计算其作用。

尽管各向同性作用是未偶电子波函数s特征的量度，但是，如果描述未偶电子的简单波函数时，却存在着某些必须考虑的因素。苯基阴离子就属这种情形，其奇数电子充占在一由碳的$2p_z$原子轨道交叠而形成的π分子轨道上，设若未偶电子确实处于这种π轨道上，则可预期不会有来自质子的超精细作用。但是，实验数据表明存在很大的质子超精细分裂，对这一现象只能解释为是由于在未偶电子的分子轨道中包含有C—H键合电子的缘故；此外，受激电子态几乎都与基态波函数混合而引入某些s特征。这种间接贡献小于在原子上全为s轨道时

超精细耦合的10%。这可谓是一条规律。例如通过上述C—H键合产生的最大间接耦合约23G的超精细分裂，氢原子的纯s轨道却产生506G的分裂。

各向异性的超精细耦合，主要起因于磁性的核和在p、d或f轨道上的未偶电子间的偶极子作用，这种互作用产生一哈密顿算符。

$$\mathscr{H}_D = g\beta g_n\beta_n\left\{\frac{\mathbf{S}\cdot\mathbf{I}}{r^3} - \frac{3(\mathbf{S}\cdot\mathbf{r})(\mathbf{I}\cdot\mathbf{r})}{r^5}\right\} \qquad (6\text{-}2\mathrm{D})$$

式中$\mathbf{r}$是两磁性偶极子间的矢径。展开方程（6-2D），并以矩阵表示，则得：

$$\mathscr{H}_D/g\beta g_n\beta_n = -(I_x, I_y, I_z) \times \begin{pmatrix} \langle(r^2-3x^2)/r^5\rangle & \langle -3xy/r^5\rangle & \langle -3xz/r^5\rangle \\ \langle -3xy/r^5\rangle & \langle(r^2-3y^2)/r^5\rangle & \langle -3yz/r^5\rangle \\ \langle -3xz/r^5\rangle & \langle -3yz/r^5\rangle & \langle(r^2-3z^2)/r^5\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix} \qquad (6\text{-}3\mathrm{D})$$

因为电子分布遍及特定原子轨道描述的空间区，所以，这里的张量元实际是平均值，如$\langle r^2-3z^2/r^5\rangle$项表示使用归一化的波函数在全空间的积分。如果未偶电子处于$2p_z$原子轨道，则

$$\left\langle \psi_{2pz}\left|\frac{r^2-3z^2}{r^5}\right|\psi_{2pz}\right\rangle = -\frac{4}{5}\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle \qquad (6\text{-}4\mathrm{D})$$

在此式中，

$$\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle = \int_0^\infty f^2(r)\,\frac{1}{r^3}\,dr \qquad (6\text{-}5\mathrm{D})$$

这后一积分对多数重要原子业已算出，并以$g_n\beta_n\left(\frac{4}{5}\right)\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle$

形式列于表6-2。

如果r指向坐标轴的一个方向，则该张量可对角化，并可重新排列为：

$$\mathscr{H}_D = (I_x, I_y, I_z)\begin{pmatrix} D_{xx} & & \\ & D_{yy} & \\ & & D_{zz} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix}$$

(6-6 D)

式中

$$D_{xx} = -g\beta g_n\beta_n\left\langle \frac{r^2 - 3x^2}{r^5} \right\rangle \quad (6\text{-}7\ D)$$

$$D_{yy} = -g\beta g_n\beta_n\left\langle \frac{r^2 - 3y^2}{r^5} \right\rangle \quad (6\text{-}8\ D)$$

$$D_{zz} = -g\beta g_n\beta_n\left\langle \frac{r^2 - 3z^2}{r^5} \right\rangle \quad (6\text{-}9\ D)$$

偶极子耦合张量D由方程（6-6D）定义。

重新考虑处于$2p_z$原子轨道上的未偶电子的情况，偶极子耦合张量变为：

$$g\beta g_n\beta_n\begin{pmatrix} -\frac{2}{5}\langle 1/r^3\rangle & & \\ & -\frac{2}{5}\langle 1/r^3\rangle & \\ & & \frac{4}{5}\langle 1/r^3\rangle \end{pmatrix}$$

(6-10 D)

这可和通常解析为式（6-10D）的经验各向异性张量加以比较，

$$\begin{pmatrix} -a & & \\ & -a & \\ & & 2a \end{pmatrix} \qquad (6\text{-}11\text{D})$$

而且波函数的 p 特征可由 6.2.B.2.节叙述的方法加以确定。比较方程6-10D和6-11D中的矩阵元，可以求算对角化的各偶极子耦合张量元的绝对符号。显然，如果g_n是正的，a符号为正；若g_n符号是负的，a符号为负。

有一种各向异性超精细作用的间接模式，起因于强的自旋—轨道作用。因为核和电子的自旋磁矩都与轨道耦合，所以它们二者之间也彼此耦合，其哈密顿算符写为：

$$\mathscr{H}_{\text{pert}} = a_l\mathbf{I}\cdot\mathbf{L} + \lambda\mathbf{S}\cdot\mathbf{L} \qquad (6\text{-}12\text{D})$$

形式上的处理与依据式(6-7C)～(6-18C)算出主g值的推导非常相似。令二级能量项等于自旋哈密顿算符的超精细项，对z方向有：

$$I_{zz} = -\frac{2a_l\lambda}{\Delta E}\langle\theta_0|L_z^2|\theta_0\rangle \qquad (6\text{-}13\text{D})$$

仅当未偶电子能部分占居低位受激态（ΔE很小）、而且基态有轨道角动量（$L\neq0$）时，这种超精细作用的方式才会变得十分重要。吸附的氧化氮分子和带^{17}O的过氧离子是一典型例子，从中可以观察到其经自旋—轨道作用的超精细耦合。

现在显然可以把实验的张量表示为接触作用引起的各向同性项和偶极子作用产生的张量项，以及经由轨道角动量间接耦合产生的张量项的总和，以下式表示：

$$\mathbf{a} = A_{iso} + \begin{pmatrix} A_{xx} & & \\ & A_{yy} & \\ & & A_{zz} \end{pmatrix} \tag{6-14D}$$

式（6-14D）右边的张量经常可以取方程（6-11D）的形式。在此情况下，未耦电子明显地局限在某一p轨道上。也就是说，犹如用于NO_2分子的方程（6-14）所示的情况，此张量可分解为两个偶极子耦合张量，它们各自代表正交p轨道的占有率。此种结果也可用通过轨道角动量的超精细耦合来解释，依照方程（6-13D）计算，能够判断后一效应的重要性。

文　献

[1] O'Reilly, D. E., *Adv. Catal.* 12, 31 (1960).
[2] Kokes, R. J., *in* "Experimental Methods in Catalytic Research" (R. B. Anderson, ed.), pp. 436–473. Academic Press, New York, 1968.
[3] Lunsford, J. H., *Adv. Catal.* 22, 265 (1972).
[4] Lunsford, J. H., *Catal. Rev.* 8, 135 (1973).
[5] Kasai, P. H., and Bishop, R. J., *ACS Monogr.* 171, 350 (1976).
[6] Bersohn, M., and Baird, J. C., "An Introduction to Electron Paramagnetic Resonance." Benjamin, New York, 1966.
[7] Carrington, A., and McLachlan, A. D., "Introduction to Magnetic Resonance." Harper, New York, 1967.
[8] Bolton, J. R., and Wertz, J. E., "Electron Spin Resonance; Elementary Theory and Applications." McGraw-Hill, New York, 1971.
[9] Lunsford, J. H., Zingery, L. W., and Rosynek, M. P., *J. Catal.* 38, 179 (1975).
[10] Lunsford, J. H., *J. Chem. Phys.* 46, 4347 (1967).
[11] Lunsford, J. H., *J. Phys. Chem.* 72, 2141 (1968).
[12] Lunsford, J. H., *J. Phys. Chem.* 72, 4163 (1968).
[13] Lunsford, J. H., *J. Catal.* 14, 379 (1969).
[14] Lunsford, J. H., and Jayne, J. P., *J. Chem. Phys.* 44, 1487 (1966).
[15] Naccache, C., Meriaudeau, P., Che, M., and Tench, A. J., *Trans. Faraday Soc.* 67, 506 (1971).
[16] van Hooff, J. H. C., Thesis, Univ. of Eindhoven, Eindhoven, Netherlands, 1968.
[17] Bennett, J. E., Ingram, D. J. E., and Schonland, D., *Proc. Phys. Soc. London, Sect. A* 69, 556 (1956).
[18] Kanzig, W., and Cohen, M. H., *Phys. Rev. Lett.* 3, 509 (1959).
[19] Lunsford, J. H., and Jayne, J. P., *J. Phys. Chem.* 69, 2182 (1965).
[20] Ovenall, D. W., and Whiffen, D. H., *Mol. Phys.* 4, 135 (1961).
[21] Marshall, S. A., Reinberg, A. R., Serway, R. A., and Hodges, J. A., *Mol. Phys.* 8, 223 (1964).
[22] Lunsford, J. H., *J. Colloid Interface Sci.* 26, 355 (1968).

[23] Colburn, C. B., Ettinger, R., and Johnson, F. A., *Inorg. Chem.* **2**, 1305 (1963).
[24] Pietrzak, T. M., and Wood, D. E., *J. Chem. Phys.* **53**, 2454 (1970).
[25] Tench, A. J., and Holroyd, P., *Chem. Commun.* p. 471 (1968).
[26] Wang, K. M., and Lunsford, J. H., *J. Phys. Chem.* **73**, 2069 (1969).
[27] Luz, Z., Reuveni, A., Holmberg, R. W., and Silver, B. L., *J. Chem. Phys.* **51**, 4017 (1969).
[28] Atkins, P. W., and Symons, M. C. R., "The Structure of Inorganic Radicals," Elsevier, Amsterdam, 1967.
[29] Adrian, F. J., *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 317 (1968).
[30] Poole, C. P., "Electron Spin Resonance," Wiley (Interscience), New York, 1967.
[31] Wilmshurst, T. H., "Electron Spin Resonance Spectrometers," Hilger, London, 1967.
[32] Lebedev, Ya. S., *J. Struct. Chem. (USSR)* **4**, 22 (1963).
[33] Kneubühl, F. K., *J. Chem. Phys.* **33**, 1074 (1960).
[34a] Chao, C. C., and Lunsford, J. H., *J. Chem. Phys.* **57**, 2890 (1972).
[34b] Burns, G., *J. Appl. Phys.* **32**, 2048 (1961).
[35] Mikheikin, I. D., Mashchenko, A. I., and Kazanskii, V. D., *Kinet. Catal. (USSR)* **8**, 1363 (1967).
[36] Kwan, T., *Proc. Int. Congr. Catal., 3rd* **1**, 493 (1964).
[37] van Hooff, J. H. C., *J. Catal.* **11**, 277 (1968).
[38] Boudart, M., Delbouille, A., Derouane, E. G., Indovina, V., and Walters, A. B., *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6622 (1972).
[39] Shvets, V. A., Vorotyntsev, V. M., and Kazanskii, V. B., *Kinet. Catal. (USSR)* **10**, 356 (1969).
[40] Williamson, W. B., Lunsford, J. H., and Naccache, C., *Chem. Phys. Lett.* **9**, 33 (1971).
[41] Wong, N. B., and Lunsford, J. H., *J. Chem. Phys.* **55**, 3007 (1971).
[42] Tench, A. J., Lawson, T., and Kibblewhite, J. F. J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **68**, 1169 (1972).
[43] Bohme, D. K., and Young, L. B., *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3301 (1970).
[44] Bohme, D. K., and Fehsenfeld, F. C., *Can. J. Chem.* **47**, 2717 (1969).
[45] Neta, P., and Schuler, R. H., *J. Phys. Chem.* **79**, 1 (1975).
[46] Wong, N. B., and Lunsford, J. H., *J. Chem. Phys.* **56**, 2664 (1972).
[47] Ben Taarit, Y., Symons, M. C. R., and Tench, A. J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **73**, 1149 (1977).
[48] Naccache, C., *Chem. Phys. Lett.* **11**, 323 (1971).
[49] Tench, A. J., Lawson, T., and Kibblewhite, J. F. J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **68**, 1169. (1972).
[50] Aika, K., and Lunsford, J. H., *J. Phys. Chem.* **81**, 1393 (1977).
[51] Gibson, M. A., and Hightower, J. W., *J. Catal.* **41**, 431 (1976).
[52] Ohigashi, H., and Kurita, Y., *J. Phys. Soc. Jpn.* **24**, 564 (1968).
[53] Hoffman, B. M., and Nelson, N. J., *J. Chem. Phys.* **50**, 2598 (1969).
[54] Gardner, C. L., and Weinberger, M. A., *Can. J. Chem.* **48**, 1317 (1970).
[55] Lunsford, J. H., *J. Phys. Chem.* **74**, 1518 (1970).
[56] Wang, K. M., and Lunsford, J. H., *J. Phys. Chem.* **74**, 1512 (1970).
[57] Wang, K. M., and Lunsford, J. H., *J. Phys. Chem.* **75**, 1165 (1971).
[58] Shvets, V. A., Sarichev, M. E., and Kazanskii, V. B., *J. Catal.* **11**, 378 (1968).
[59] Shvets, V. A., Vorotyntsev, V. M., and Kazanskii, V. B., *J. Catal.* **15**, 214 (1969).
[60] Lozos, G. P., and Hoffman, B. M., *J. Phys. Chem.* **78**, 2110 (1974).
[61] Flentge, D. R., Lunsford, J. H., Jacobs, P., and Uytterhoeven, J. B., *J. Phys. Chem.* **79**, 354 (1975).
[62] Williamson, W. B., Flentge, D. R., and Lunsford, J. H., *J. Catal.* **37**, 258 (1975).
[63] Williamson, W. B., and Lunsford, J. H., *J. Phys. Chem.* **80**, 2664 (1976).

第七章　核磁共振谱

7.1. 引　　言

核磁共振谱（NMR）可分为宽谱和高分辨谱。基于在理论部分将要叙述的理由，大多数取向分子显示强的磁偶极子作用，导致产生数千 Hz 的线宽。在此情况下，显而易见不可能测量仅有几百Hz的化学位移和自旋—自旋耦合，因此，若使用常规谱仪只能满足于获得弛豫时间和有限量结构信息的数据。

另一方面，高分辨谱已成为无机化学和有机化学最通用的研究手段之一，常用于鉴别分子、测量细微电子效应、测定结构、研究化学反应中的中间产物和跟踪分子或分子中原子基团的运动。通过这些详尽的信息，我们从分子水平上认识多相催化的能力肯定会得到提高。Vaughan[1] 和 Waugh[2] 的研究结果表明，的确可能用电学方法（量子力学方法）平均掉固体样品中偶极子的作用、从而能产生线宽至少为 10Hz 量级的中分辨谱。

因此，作为一个正在不断迅速改进的技术，NMR 将会在多相催化领域中大为扩展其应用范围。已有若干篇研究表面化学和催化的NMR谱的述评[3-6]发表，最近还出版了一个会议论文集[7]。

宽谱 NMR 对表面上离子和分子的运动已经提供了有价值的见识，所以不应当忽视它对于人们所关心的催化问题的贡

献。Mestdagh等[8a,b]有关质子在脱阳离子沸石中运动的工作，可以很好地说明 NMR 对于研究催化裂化催化剂的价值，这是因为在此通过形成正碳离子的催化裂化过程中，质子不可缺少。对含有相对低和高铁杂质浓度的样品，测得的弛豫时间为T_1和T_2，它们对$1/T$作图示于图 7-1。经过分析可以看出，弛豫时间分为两区：一区，T_1和T_2值决定于温度；另一区，T_1和T_2值为常数。为了解释弛豫时间依从温度区的关系，可以假定质子按各向同性扩散过程在氧离子间跳动的模型，在此情况下，质子与Al^{3+}核间、或质子与以杂质存在的顺磁性Fe^{3+}离子间可发生明显的磁互作用，实际上是铁离子引起了所观察到的弛豫。

由此模型和T_1、T_2的实验值，可测得扩散系数D和平均跳跃距离（jump distance）。此距离约0.44nm，而质子的扩散系数可写为：

$$D=4.5\times10^{-3}\exp(-19{,}000\text{cal mol}^{-1}/RT)\text{cm}^2\text{s}^{-1} \tag{7-1}$$

或以跳跃频率表示为：

$$\nu=6D/a^2=1.4\times10^{13}\exp(-19{,}000\text{cal mol}^{-1}/RT)\text{s}^{-1} \tag{7-2}$$

式中a为质子的跳跃距离。300℃时质子跳跃频率约相当于$8\times10^5\text{s}^{-1}$，400℃时质子跳跃频率约相当于$1\times10^7\text{s}^{-1}$。

这些跳跃频率表明，进行裂化反应和重整反应温度下，质子是高度流动体。这一结论引起人们对于硅酸铝在高温下的催化活性与其一般在室温下得到的酸性之间相应关系的真实性产生了怀疑。因为300～500℃反应温度下，相对说质子是自由运动的，因此在25℃测量得到的酸性分布，似乎未必能与反应条件下的情况保持相同。

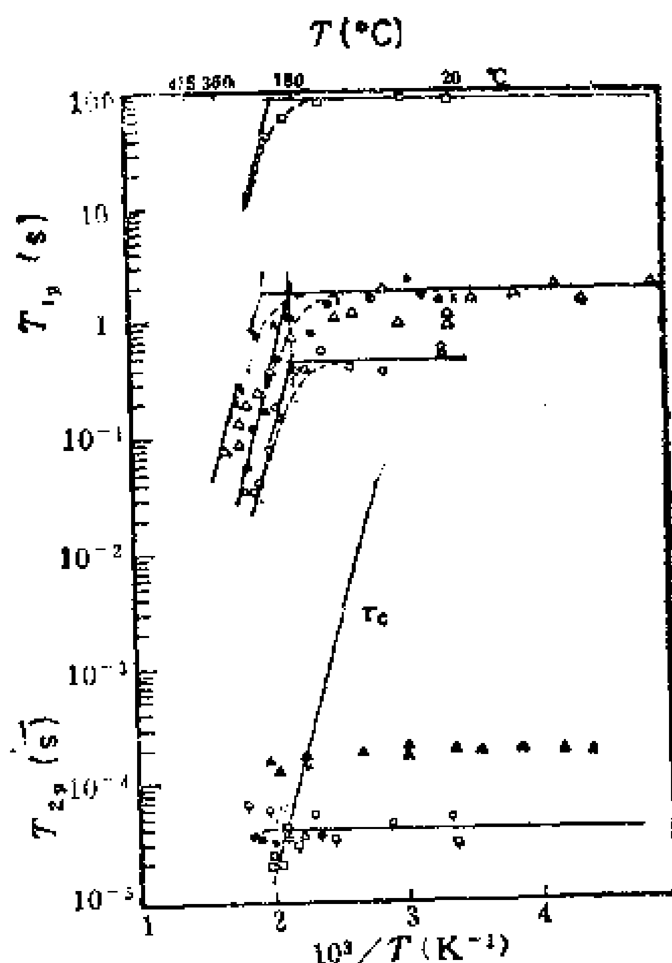


图 7-1 HY沸石的T_1(上曲线)、T_2(下曲线)与T^{-1}(K^{-1})的关系

60MHz:

□—HY纯样品; ●—300℃预处理HY不纯样; ×—360℃预处理HY不纯样; ▲—300℃预处理HY不纯样，自旋回波方法测得T_2

30MHz:

○—300℃预处理HY不纯样; △—Mestdagb等[8a]发表的数据和未平均求得的数据; ⊗—[8b]数据; 高斯信号以♀或♀表示

7.2. NMR 理 论

7.2.1. 偶极效应

第六章讨论过的自旋哈密顿算符是一种以算符形式表述自旋作用的方式，此种作用在确定原子或分子能态方面十分重

要。NMR谱中占支配地位的作用，起因于磁性核之间的偶极耦合（在此，假定所有的电子都成偶）。我们可将彼此间相互作用（偶极作用）、并且与外磁场作用（核塞曼项）的两相同质子作为偶极效应的一个简例，以下式表示其自旋哈密顿算符：

$$\mathscr{H}_s = -g_n\beta_n\mathbf{H}\cdot(\mathbf{I}_1+\mathbf{I}_2)+g_n^2\beta_n^2\left[\frac{\mathbf{I}_1\cdot\mathbf{I}_2}{r^3}-\frac{3(\mathbf{I}_1\cdot\mathbf{r})(\mathbf{I}_2\cdot\mathbf{r})}{r^5}\right] \tag{7-3}$$

式中$\mathbf{r}$是图7-2所示电子—核互作用的两磁矩间的矢径，β_n是核磁子，g_n是核的g因子（质子的$g=5.585$），$\mathbf{H}$是外磁场，$\mathbf{I}_1$和$\mathbf{I}_2$是核自旋算符。

在合理近似下，自旋作用产生的四个能级为：

$$E_1=-g_n\beta_nH+\frac{1}{4}g_n^2\beta_n^2(1-3\cos^2\theta)/r^3 \tag{7-4}$$

$$E_2=-\frac{1}{2}g_n^2\beta_n^2(1-3\cos^2\theta)/r^3 \tag{7-5}$$

$$E_3=0 \tag{7-6}$$

$$E_4=g_n\beta_nH+\frac{1}{4}g_n^2\beta_n^2(1-3\cos^2\theta)/r^3 \tag{7-7}$$

图7-2规定了θ角，允许跃迁出现在能级E_1和E_2与能级E_3和E_4之间，这样，谱图就由具有如下间隔的一对谱线组成：

$$\Delta H=\frac{3}{2}g_n\beta_n(1-3\cos^2\theta)/r^3 \tag{7-8}$$

它表示偶极作用的程度。

多晶催化剂样品中，θ 取各种可能的角度，观察到的NMR

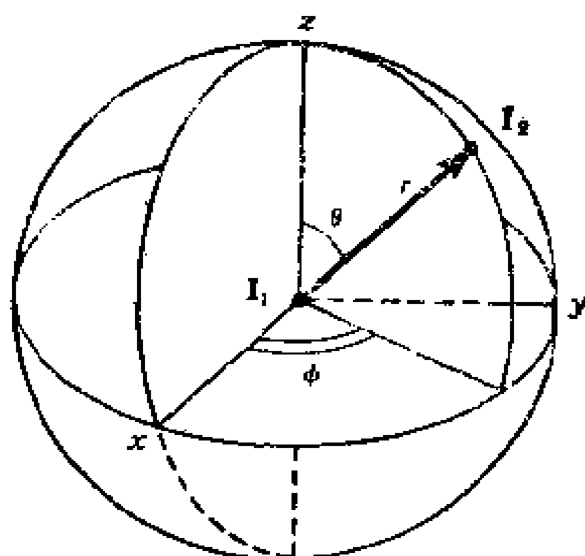


图 7-2 两质子间相互作用的坐标系

谱是对应于晶粒的许多取向频谱的包络；此外，每个质子还常常与具有不同 r 值的若干其它质子相互作用。因此，在这类样品中，其间隔为ΔH的两谱线不能分辨。虽然如此，研究单晶$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 的质子谱还是具有指导意义的，这是因为我们已知$CaSO_4 \cdot 2H_2O$中两质子间距是0.158nm，这一r相应于最大间隔为2.16G，或频率为9.2×10^4Hz单位。

即便是频谱分辨很差的样品，采用起初由Van Vleck[9]提出的矩量方法也有可能获得结构信息。设如用正态分布线形函数$f(H)$描述吸收谱，则此线形对点H_0的n级矩由下式给出：

$$M_n = \int_0^{\infty} (H - H_0)^n f(H) dH \qquad (7-9)$$

如果该线对于H_0对称，则奇数矩变为零，实际上通常仅用二级矩。因为多数宽频线谱是作为吸收谱的一级导数记录的，所以把二级矩写作下式是有用的。

$$M_2 = \frac{1}{3}\int_{-\infty}^{\infty}(H - H_0)^3 f'(H)dH \qquad (7\text{-}10)$$

式中$f'(H)$是$f(H)$的一级导数。利用方程（7-10），由实验谱可算出M_2的值。

根据Van Vleck理论可用二级矩来测定结构信息。对于每一单胞含N个相等核的单晶来说，其二级矩由式（7-11）给出。

$$M_2 = \frac{3}{4}g_n^2\beta_n^2 I(I+1)\ (1/N)\ \sum_{jk}(1 - 3\cos^2\theta_{jk})^2/r_{jk}^6 \qquad (7\text{-}11)$$

r_{jk}在这里为核j和k二者的间距，θ_{jk}是r_{jk}和磁场间夹角。对于多晶样品，其角度项应为各取向的平均，方程（7-11）变为：

$$M_2 = \frac{3}{5}g_n^2\beta_n^2(1/N)I(I+1)\ \sum_{jk}1/r_{jk}^6 \qquad (7\text{-}12)$$

对此方程稍加修改，即可使之成为应用于包括非相同核之间相互作用的形式，这已在第一章中给出。

依方程（7-12）计算二级矩，意味着有一个模型，其中包括所有相互作用的核的间矩。因为核间矩在分母上为6次方，所以需要考虑的仅仅是那些十分靠近（<1nm）的核。在实际催化剂研究当中，必须要肯定观察到的二级矩是由于核间作用，而不是严重影响线形的顺磁性杂质引起的。

7.2.2. 中分辨NMR

在发生快速分子滚动的低粘度液体中，稍大的偶极作用完全平均为零，因而有可能观察非常小的磁性作用。成偶电子所引起的反磁矩会改变处于不同环境条件下的核上的有效磁场，此外，经由键合电子、核与核之间产生一弱的各向同性磁耦

合，这两种现象可用哈密顿算符描述：

$$\mathscr{H}_{s}=-g_{n}\beta_{n}(1-\sigma_{A})HI_{zA}-g_{n}\beta_{n}(1-\sigma_{B})HI_{zB}+J\mathbf{I}_{A}\cdot\mathbf{I}_{B} \tag{7-13}$$

式中假设磁性作用在两非等价核间发生，σ_A和σ_B是化学位移，J是各向同性的自旋一自旋耦合常数。

在第六章，通过引入化学环境对塞曼项的影响来说明未偶电子的g值与自由电子的不同，按照NMR谱建立的规定，对于一特定的核，无论环境如何，核的g值仍保持不变，环境的影响通过化学位移导入，后者把外场转变为核上的有效磁场。即便是在反磁性的原子或分子中，也会被外磁场诱导产生电子电流，它们在核上产生一个或则增强、或则减弱该外磁场的附加磁场，因此，核上的有效磁场可写作$(1-\sigma)H$，其中σ定义为化学位移。处于不同分子环境的核，其化学位移值通常由实验测定，尽管这些值的变化可以通过考虑感生电流的效应作合理的解释。因为感生电流可以反映芳烃分子π轨道、以及p或d轨道电子的不对称分布，所以发现σ实际上是一张量就不足为奇了。如所讨论的情况，对于充分快的运动，自旋哈密顿算符中仅包含化学位移的标量成分。

方程（7-13）中的核自旋一自旋耦合J是核磁矩间各向同性作用的量度。偶极耦合通过空间发生；与此相反，各向同性耦合则经由分子中的“媒介”电子发生。一核微扰价电子，这些价电子又在第二个核上产生一小磁场。烃类分子中，s轨道的键合电子在核处具有一有限的几率密度，因此产生强磁相互作用，此即第六章附录6-D称之为接触作用。核矩在s电子处诱导一反向磁矩，然后化学键上另一电子经受一自旋极化作用，后者又依次传递给第二个核。因为s轨道是球形对称的，其自旋一自旋耦合为各向同性，所以不因分子运动而平均为零。

直到最近，应用高分辨 NMR 谱研究吸附分子几乎没有取得什么进展，但Gay[10]及其他一些作者[11,12]的研究结果表明，在具有催化意义的表面上能够获得分辨良好的 NMR 谱。我们拟先研究物理吸附分子的中分辨 ^{13}C 谱，再讨论有关金属氧化物上的羟基质子谱。为了举例说明中分辨 NMR 数据，我们首先探讨Gay[10]报告的硅胶上吸附顺丁烯-2的 ^{13}C 谱，该谱示于图7-3，记录谱图条件为未富集的丁烯，覆盖度$\theta=0.91$。

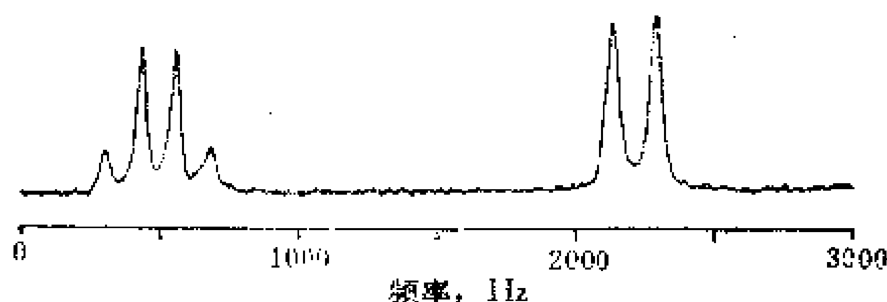
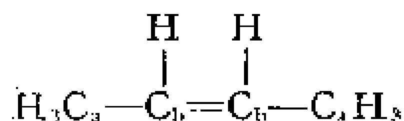


图 7-3　硅胶上顺丁烯-2的^{13}C NMR谱[10]〔单层覆盖度0.91，复印自J. phys. Chem., 78, 38(1974)〕

^{13}C NMR 谱超过^{1}H 谱的主要优点之一，是可以得到很大的化学位移。设线宽为一常数，则化学位移较大的结果导致较高的分辨率，从而使谱图的解释更为直接、简明。此外，^{13}C具有很小的核磁矩，因此剩余的偶极作用较小。如果认为顺丁烯-2分子具有两种不同类型的碳原子和质子，



则通过观察可以解释7-3。碳 a 和 b 具有不同的化学位移，它们分别在中心位于500 Hz处产生四重峰和位于 2250 Hz处产生双峰。四重峰由碳 a 和三个等价质子间的各向同性耦合引起，这三

个质子的净自旋为$\frac{3}{2}$、$\frac{1}{2}$、$-\frac{1}{2}$、$-\frac{3}{2}$，由于$\frac{1}{2}$、$-\frac{1}{2}$自旋态有三重简并度。

$$
\begin{array}{ll}
\uparrow\uparrow\uparrow & m_a=\frac{3}{2} \\
\uparrow\uparrow\downarrow\ \uparrow\downarrow\uparrow\ \downarrow\uparrow\uparrow & m_a=\frac{1}{2} \\
\uparrow\downarrow\downarrow\ \downarrow\uparrow\downarrow\ \downarrow\downarrow\uparrow & m_a=-\frac{1}{2} \\
\downarrow\downarrow\downarrow & m_a=-\frac{3}{2}
\end{array}
$$

所以四重峰的强度比为1:3:3:1。双峰是碳b和与之键合的质子间的磁作用引起的。

即使是相对简单的分子，也不可能通过观察就能解释其NMR谱图；如果化学位移差近似等于或小于耦合常数，必须使用哈密顿算符与自旋波函数一起去求解精确的能级和跃迁几率。某些更近代的商品仪器带有计算机及软件，后者能对任意给定的一组参数模拟NMR频谱。

原子化学位移的变化，能提供有关吸附分子的信息，例如已有人报告了[10]硅胶上吸附的顺丁烯-2，其C_a和C_b的化学位移相对于纯液体中类似碳核分别是0.5ppm(7.5Hz)和－1.9ppm(28Hz)。甲基的高场位移归因于在表面上的位阻；相反，C_b的低场位移则是由于通过与表面形成氢键拉走电子的结果。当人们考虑到有大量文献描述化学位移与有机分子反应活性之间的相关关系[13]时，吸附分子这类数据的实用价值变得十分突出。

通过考察^{13}C核和对任何质子—碳偶极作用去耦，也可以得到较强吸附分子的中分辨谱。若把一质子共振频率的强射频场

加到被去耦的质子上，即可达到去耦目的（需加的场要大于正在加速翻滚分子的未耦谱所需的场）。Kaplan等[14]使用这种技术已经研究了甲苯在活性碳上的吸附、以及苯在活性碳和硅胶上的吸附，结果清楚地表明了各向异性化学位移，后者可分解为$\sigma_{\perp}$和$\sigma_{\parallel}$两项，即使在77K下，分子依然绕六重轴旋转。这和在此温度下(77K)全部转动皆已停止的固态甲苯和苯相反。活性碳上吸附的苯和硅胶上吸附的苯的^{13}C化学位移张量，在稍大些的实验误差范围内基本相同。

应用NMR谱研究表面的最新进展之一是使用多脉冲技术[1,2]。采用电磁辐射的强多脉冲循环，有可能除去同核和异核的偶极作用，以及静磁场不均匀性的影响。多脉冲循环能有效地平均偶极作用，但不影响化学位移标量耦合。因此固体样品的吸收包络降低两个数量级以上，线宽为10Hz。这一技术的细节在Haeberlen[15]著的书中作了详尽的讨论。

得到吸附分子中分辨谱的另一技术是让样品在一"魔角"(magic angle)上旋转[16]。这种旋转可有效地平均掉任何偶极作用或化学位移张量上的各向异性。通过考虑方程(7-8)中的偶极作用与角度相关性$(1-3\cos^2\theta)$，能很好地说明这种现象。θ在这里是两核间的矢径与所加磁场的夹角。如果核自旋体系（即使是多晶样品中）以角速度ω、沿一对外加磁场倾斜角为α的轴旋转，则$\cos\theta$可由下式给出[17]：

$$\cos\theta=\cos\alpha\cos\psi+\sin\alpha\sin\psi\cos\omega t \qquad (7-14)$$

式中ψ是r和旋转轴间的夹角。仅仅考虑和时间无关的部分，函数$(1-3\cos^2\theta)$变为：

$$\frac{1}{2}(3\cos^2\alpha-1)(1-3\cos^2\psi)$$

如此，当 $3\cos^2\alpha=\frac{1}{3}$ ($\alpha=54°44'$) 时，偶极作用 ΔH 等于零，谱图中仅显示各向同性作用。54°44′的 α 角被称为"魔角。

方程（7-14）中与时间有关的项，在NMR谱上产生边带，它以 ω 的整数倍分布在谱中央两边。旋转频率大于静线宽时，伴峰并不干扰主谱，而且随着旋转频率的增高，伴峰的强度减弱。

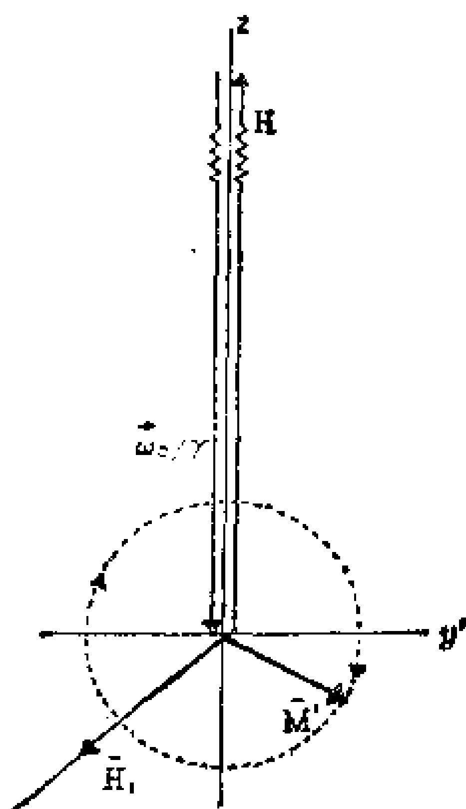


图 7-4　共振状态下旋转坐标系中磁化强度矢量M′的运动
（M′在y′z平面划出一个圆环）

7.2.3. 弛豫现象

因为弛豫现象在表面化学中的应用比化学位移值或耦合常数都要广泛，所以拟稍加详细地讨论自旋弛豫理论。第六章已经指出过共振实验中自旋弛豫的必然性。其中证明，不存在从自旋体系转移能量的机制时，自旋态集居将变为相等，并应不再吸收射频能量。处于共振的自旋系综的能量，既可给予晶格（自旋—晶格互作用），也可给予其它不共振的自旋（自旋—自旋互作用）。弛豫现象最好通过磁共振经典理论加以介绍。这里仅对其基本内容提示一个轮廓。

首先，我们应当认识当在 z 方向加一磁场时，独立的自旋将绕z轴进动。Larmor进动频率ω_0由下式给出：

$$\omega_0 = -\gamma \mathbf{H} \tag{7-15}$$

式中$\mathbf{H}$是场强，γ是回磁比。磁矩μ可分解为分量μ_x、μ_y、μ_z。因为总是指自旋集合，所以提磁化强度$\mathbf{M}$及其分量M_x、M_y、M_z会更加实际。平衡状态下，xy平面上的磁矩有同相位，因此M_x和M_y应等于零，M_z平行于磁场方向。

下面想讨论一下在场强量值为$\mathbf{H}_1$和频率ω_0的xy平面上引入一旋转场的影响。对此，考虑一个以频率ω_0绕z轴旋转的参考系（见图7-4）能很好地说明这种微扰的结果。在此旋转系中，令$\mathbf{H}_1$沿x'轴，则$y'z$平面上的磁矩应以某一频率ω_1绕$\mathbf{H}_1$进动：

$$\omega_1 = -\gamma \mathbf{H}_1 \tag{7-16}$$

起初，$y'z$面上有相位的相干性，在此面上的磁化强度用$\mathbf{M}'$描述。自旋—晶格弛豫时间T_1是磁化强度重新恢复到其始值M_z^0

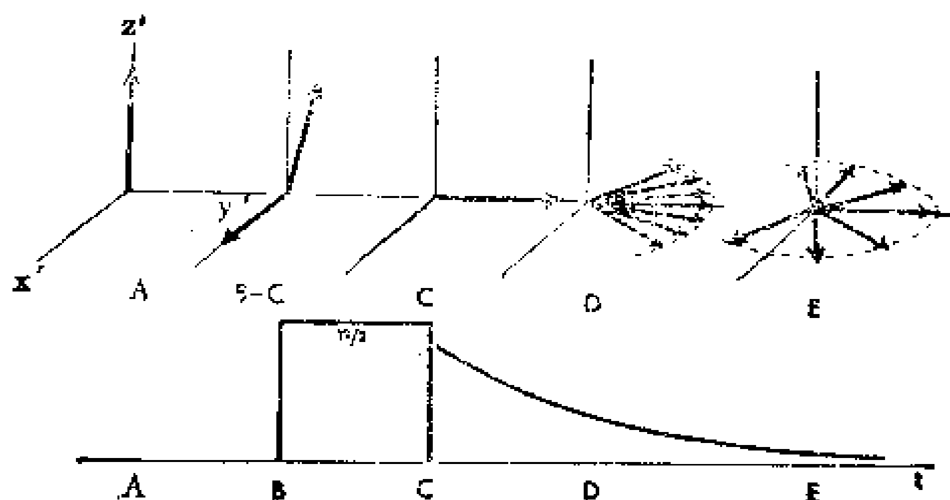


图 7-5　磁化强度矢量M随一在x'方向有场强H_1的90°脉冲而变化的行为[20]

（A—C 展开为自旋等色线D和E）

时所需时间的量度，横向弛豫时间（常称作自旋—自旋弛豫时间）是在$x'y'$面上降低磁化强度所需时间的量度，它部分和相的相干性的衰减有关。

用脉冲实验可以充分说明这两种弛豫时间。假定弛豫时间T_1长，一共振频率下的辐射脉冲加到起初呈平衡态的自旋体系上，则由于该脉冲具有合适长度，致使磁化强度矢量从z轴转到y'轴，如图7-5(A-C)所示。按图7-5(C)的描述，y'方向应有一矢量**M**在实验室xy平面旋转，因为通过样品的磁场并不均匀，所以每一自旋会以略微不同的频率进动，这可在我们的恰以角速度ω_0旋转的坐标系中以一组如图7-5(D)和7-5(E)所示的渐渐展开的自旋等色线表明。当该矢量呈扇状散开，$x'y'$面上的净磁化强度渐渐地下降为零，此种减少可用一其轴置于xy面上的线圈检测出来。这种衰减方式的时间常数以T_2^*表示。

因为空间的磁化强度（自旋发散）经过邻近的各自旋同时发生倒转（自旋取向改变），所以$x'y'$面上的磁化强度也可衰减。通过这一可用时间常数T_2'表征的过程，该体系中原来处于共振态的各自旋发散为一不共振的自旋体系。

测得的时间常数T_2可用下式表示：

$$\frac{1}{T_2}=\frac{1}{T_2'}+\frac{1}{T_2^*} \tag{7-17}$$

实际上如果T_1比T_2时间短，自旋—晶格弛豫也会引起$x'y'$面上磁化强度衰减，方程（7-17）应须增加一项$1/T_1$。

通过附录7-A中推导的Bloch方程[18a]，可以按照自旋—自旋或横向弛豫时间表示实验谱线形状。谱线形状作为角频率的函数可以写为：

$$g(\omega)=\frac{T_2}{\pi}\frac{1}{1+T_2^2(\omega-\omega_0)^2} \tag{7-18}$$

这是我们熟悉的洛沦兹谱线形状函数，它是气体和液体不饱和共振吸收的典型线型。以磁场单位表为：

$$T_2=\frac{1}{\gamma\Delta H_{1/2}} \tag{7-19}$$

此式中的$\Delta H_{1/2}$是谱线强度的半高宽。

固体样品的NMR谱线形状一般不呈洛沦兹型，因此基本上与自旋—自旋弛豫时间无关，不过习惯于按下式定义T_2，

$$g(\omega)=(T_2/\sqrt{2\pi})\exp^{-1/2}T_2^2(\omega-\omega_0)^2 \tag{7-20}$$

这是一个高斯型谱线形状函数，由此得到：

$$T_2=\frac{2}{\gamma\Delta H_{ms}} \tag{7-21}$$

式中的ΔH_{ms}是吸收曲线最大斜率处的宽度。这是一个方便的参考点，因为多数宽线谱仪绘出导数形频谱，ΔH_{ms}正好是导数曲线上最大点与最小点间的高斯差。应当强调由高斯型曲线的线形导出的T_2值，一般说不是自旋—自旋弛豫过程的特征时间，不认识这点就会造成重大的混乱。需要注意到依据方程(7-20)和(7-21)定义的T_2是通过形状函数$g(\omega)$、或者确切地说是通过$f'(H)$与二级磁矩M_2相关联的，因此正如方程(7-11)所示可从高斯型谱线所确定的T_2值导出结构信息。此外，引起谱线形状的偶极—偶极作用同样影响能量从一核到另一核的转移。

通过前已叙述的脉冲实验也可说明自旋—晶格弛豫时间T_1。当然T_1的量值不像前面假设的那样无穷大，而是每一自旋等色线的磁化强度矢量将随时间变化由$x'y'$平面移向z轴，z方向的磁化强度则以时间常数T_1增长到它的原来值。

尽管至此已经依据经典模式讨论了弛豫现象，但弛豫机理最好用量子力学加以理解。从基态到受激态的跃迁或者相反，起因于xy面上频率ω_0的振荡磁场诱导。通过施加外磁场或由于样品内磁性“邻居”的运动，也可诱导产生跃迁。后者把分子运动与磁性状态耦联起来，从而可使能量从自旋体系流向晶格。在表面上，必须考虑到晶格、吸附层和气相的分子运动。

可以通过若干机理说明适宜的极化场和频率场的发生，这些机理包括偶极一偶极耦合、在一翻滚分子中高各向异性化学位移和与其它磁矩的标量耦合。自旋一晶格弛豫和自旋一自旋弛豫不必受相同机理的支配。

如果偶极一偶极作用占支配地位，则分子运动的频率分布可用谱密度$J(\omega)$描述：

$$J(\omega)=\overline{f_1 f_1^*}\frac{2\tau_C}{1+\omega^2\tau_C^2} \tag{7-22}$$

式中参数τ_C是相关时间，可设想为是分子旋转一弧度角所需的时间、或分子扩散一分子直径距离所需的时间。自相关函数$\overline{f_1 f_1^*}$是在任意给定排布下核磁矩彼此保留时间的平均量度。对于两个$I_1=\frac{1}{2}$的不相同核，其T_1和T_2一般表达式为：

$$(T_1)^{-1}=\gamma_{I_1}^2\gamma_{I_2}^2\hbar^{-2}I_2(I_2+1)\left[\frac{1}{12}J^{(0)}(\omega_{I_1}-\omega_{I_2})+\right.$$

$$\left.+\frac{3}{2}J^{(1)}(\omega_1)+\frac{3}{4}J^{(2)}(\omega_{I_1}+\omega_{I_2})\right] \tag{7-23}$$

$$(T_2)^{-1}=\gamma_{I_1}^2\gamma_{I_2}^2\hbar^{-2}I_2(I_2+1)\left[\frac{1}{6}J^{(0)}(0)+\frac{1}{24}\right.$$

$$J^{(0)}(\omega_{I_1}-\omega_{I_2})+\frac{3}{4}J^{(1)}(\omega_{I_1})+\frac{3}{2}J^{(1)}(\omega_{I_2})+$$

$$+\frac{3}{8}J^{(2)}(\omega_{I_1}+\omega_{I_2})\Big] \quad (7-24)$$

求合理J函数值[18b]，导出以下两个表达式：

$$(T_1)^{-1}=\frac{48}{25}\pi N\gamma_{I_1}^2\gamma_{I_2}^2 h^{-2}I_2(I_2+1)\frac{D}{l^5}$$

$$\times\left[\frac{1}{3(\omega_{I_1}-\omega_{I_2})^2}+\frac{1}{\omega_{I_1}^2}+\frac{2}{(\omega_{I_1}+\omega_{I_2})^2}\right] \quad (7-25)$$

$$(T_2)^{-1}=\frac{4\pi}{135}N\gamma_{I_1}^2\gamma_{I_2}^2 h^{-2}I_2(I_2+1)(lD)^{-1} \quad (7-26)$$

两式中的N是每立方厘米中自旋I_2的数目，l是自旋I_1和I_2间最接近的距离。在这里已经假设了$\tau_c=r^2/6D$，其中D是I_1的扩散系数。例如Mestdagh等[8a,b]曾利用这些方程计算了脱阳离子沸石中质子运动，这已在本章前部分讲过。对于表面上的核，T_1一般比T_2大。

应当认识到，在我们推导方程（7-25）和（7-26）的过程中，曾经假定弛豫的主模是通过偶极—偶极的调制产生的，并且最终以此模式解释实验结果。虽然没有选择这样一个模式的先验理由，但不少催化剂和担体中常见的顺磁性杂质含量水平使我们认为，在升高温度下的弛豫现象可能受核磁矩和与之联系的顺磁性杂质的磁矩耦合支配。

7.3. 实验注意事项

7.3.1. 核磁共振谱仪

核磁共振波谱仪大体上分为连续波型和脉冲型两类谱仪，

前者又可分为高分辨谱仪和宽线谱仪两种。虽然为了要得到中分辨频谱和弛豫时间，目前正经历着向脉冲型谱仪的转变，但是历来各种表面研究都一直是在宽线谱仪上进行的。脉冲傅里叶变换谱仪的出现具有特别重要的意义，它既有高灵敏度性能，又易获得弛豫时间，所以这类谱仪商业性产品的发展，无疑会进一步促进有关催化体系的研究。

对核磁共振波谱仪的基本要求是：（a）在整个样品四周有一均匀磁场H_0；（b）在垂直于H_0平面上有一以角频率ω_0旋转的射频场；（c）有一检测H_1与样品作用的手段。高分辨研究需用的外场十分精密，如要达到1Hz的分辨率，100MHz的仪器要求磁场必须均匀到$1/10^8$；但对多数宽线研究只要均匀度$5/10^6$就已足够。宏观场的不均匀性可通过样品绕一轴旋转部分地平均到零；但是，当用于研究催化剂样品时，这一技术的缺点是常常要使用能导入或移走反应物的活塞或其它阀件。

市售谱仪备有多种设计的探头，图7-6示意一种双线圈或交叉线圈的探头。在这类装置中，由一信号发生器发生的信号馈送到发送器线圈，当样品处于共振条件时，由于其磁场强度的变化，在接收器线圈上感应产生电压。用扫描磁场强度（扫场法）或扫描射频频率（扫频法）中的任何一种方式，都可使谱仪通过共振得到核磁共振信号（即NMR谱线）。为了提高信噪比，用声频调制H_0，即可产生能与随机噪声分开的相干交变信号响应。

为了防止因为饱和使谱线变形，需要低射频功率，所以对于宽线NMR噪声确实是一个严重问题。但是，因为它对磁场的均匀性要求不像高分辨谱仪那样苛刻，所以除使用调制技术外，还可通过适当加大样品量（几个立方厘米体积）来提高信号强度。

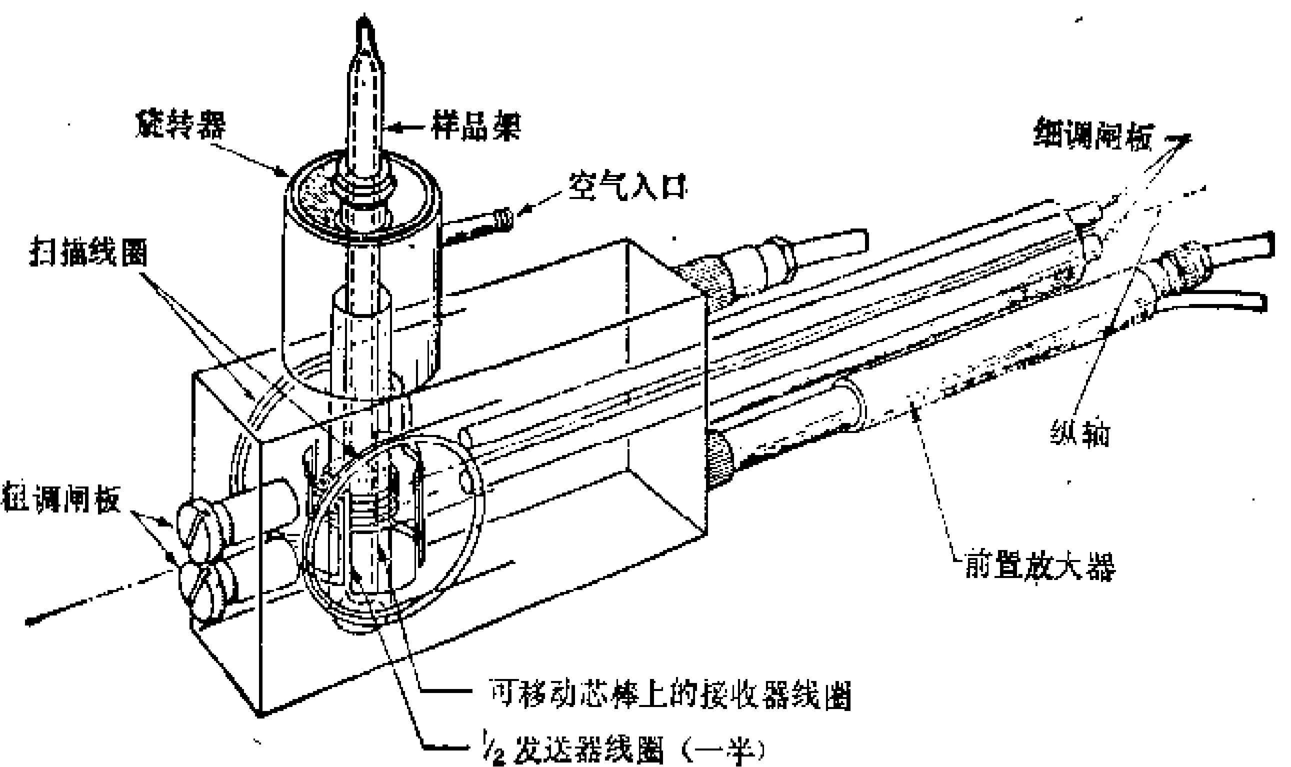


图 7-6 Varian探头示意图

由于研制出傅里叶变换NMR谱，在提高仪器灵敏度方面取得了重大进展。灵敏度猛增100或更高，使得有可能得到天然的^{13}C谱，它会提供7.2.2.部分叙述到的许多优点。连续波NMR谱是通过共振条件缓慢扫描频率（或磁场）；而脉冲—傅里叶变换NMR谱，则是用一短而强的宽带射频能量脉冲加到样品上去扰动其核磁矩，因此处于不同环境的核同时受激。如前所述，当用脉冲试验说明T_1和T_2的起源时，射频脉冲会在xy平面上产生磁化强度分量（图7-5），此磁化强度则引起一自由感应信号(FIS)；脉冲之后，这一平面上的磁化强度即随时间按指数率降低到零。

原来，常规的连续波谱和90°脉冲之后的自由感应衰减(FID)是彼此傅里叶变换的，二者的关系以下列方程表示：

$$g(\nu)=\int_0^\infty e^{-2\pi i\nu t}f(t)dt \qquad (7\text{-}27)$$

$g(\nu)$在这里是常规的连续波谱，为频率的函数，式中的$f(t)$是自由感应信号，为时间的函数。实际上一个简单指数的傅里叶变换是一个洛沦兹函数。

脉冲—傅里叶变换NMR实验当中，发生一个略微偏离共振的连续射频信号ν_{rf}，因而对自由感应信号产生干涉，其结果便产生一个差频信号或者瞬时振荡，当不同的核同时受激时，载有差频频率的自由感应信号必然会变得更为复杂。

正如Becker和Farrar[19]所述，研究$^{13}CH_3I$的自由感应信号具有指导意义。CH_3I的^{13}C连续波NMR谱描述于图7-7(a)，图中的^{13}C共振为三个等价质子所分裂，因其结果为$m_I=\frac{3}{2}$，$\frac{1}{2}$，$-\frac{3}{2}$，$-\frac{1}{2}$。CH_3I的自由感应信号示于图7-7(b)，

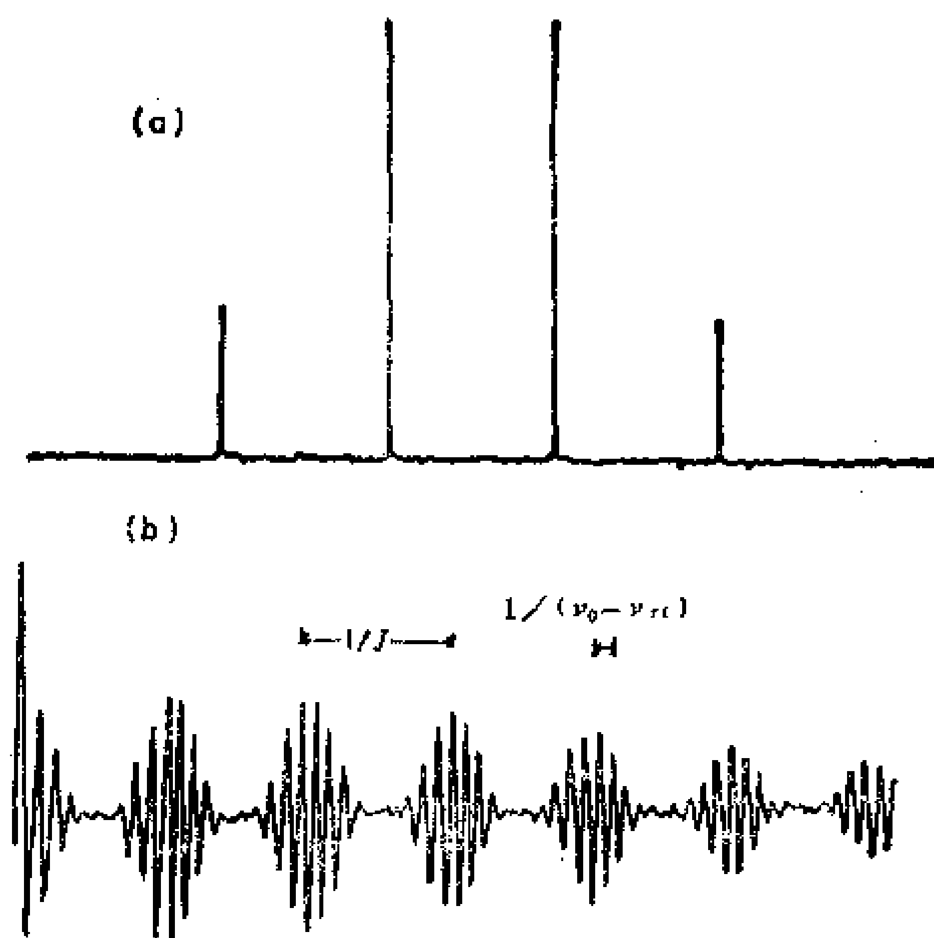


图 7-7 (a) CH_3I的^{13}C谱，
(b)向CH_3I加一90°脉冲后观察到的自由感应信号[19]

虽然通常不可能以简单的观察就能确定磁性参数，但可清楚表明，其一个差频频率等于J，另一个等于ν_0与ν_{rf}的差，即（$\nu_0 - \nu_{rf}$）。这样便可同时得到化学位移和自旋—自旋耦合，所得数据记录于计算机的存贮器内，经傅里叶变换而为吸收—频率的谱图。

因为所有的核同时受激，对于收集相同数量的频谱信息所需的时间，傅里叶变换谱要比连续波谱少几个数量级。这种时间的节省，为在计算机中对大量收集的数据进行平均处理创造

了条件，从而可以改善信噪比。脉冲型仪器的另一个优点是容易获得弛豫时间。

7.3.2. 测量弛豫时间的技术

测定弛豫时间的主要方法是脉冲法和连续波法。常规宽线谱仪使用连续波法是方便的，在表面研究中已广泛采用了这种方法，但数据解释往往免不了作假设和使用不能证明的近似，以致T_1和T_2值可能很不精确，正如在7.2.3.部分提到过的，仅对洛沦兹线型可以从其线宽测定T_2的真值，而多数表面物种的NMR谱却不遵从这种线形。

多数连续波谱的表面研究中，T_1值相对讲较短($T_1<10s$)，因此采用了饱和技术。磁共振中的能量吸收速率dE/dt由6.2.节推导出的下式给出：

$$dE/dt=\Delta n_0\Delta EP/(1+2PT_1) \quad (7-28)$$

式中P为跃迁几率，在低射频功率电平下正比于H_1^2，随功率电平增大，能量吸收速率将达到一饱和值，因而实际上NMR信号要经过一个最大值。由于我们记得信号的检测是通过测量y方向上的磁化强度进行的，所以数量上的降低可以理解，并且在饱和状态下变为正比于$1/H_1$。通过绘制信号强度与H_1的函数关系图，有可能获得T_1值；但是，因为在描述强度函数与T_1关系的方程含有假设[20]，所以此项技术受到了责难。一般认为脉冲法较为直接，并可给出较为可靠的数据。

已经有若干脉冲序列用于研究弛豫时间，为了举例说明，兹叙述常用以测定T_1的“180°-τ-90°”序列。在共振条件下，H_1与核磁矩作用的结果使M_z旋转θ角、其值由下式表示：

$$\theta=\gamma H_1 t_p \quad (7-29)$$

此处的t_p是射频场作用在该自旋体系所经历的时间。通过选择合适的时间，磁化强度有可能旋转180°，以致M_z指向$-z$轴，

然后，磁化强度由于自旋—晶格弛豫而按照下列方程开始衰减：

$$\frac{dM_z}{dt}=\frac{M_z^0-M_z}{T_1} \tag{7-30}$$

经时间τ后，加－90°脉冲使剩余的M_z旋转到$x'y'$平面，90°脉冲后的自由感应信号则正比于此90°脉冲作用时的M_z值。利用$t=0$时$M_z=-M_z^0$和$t=\tau$时$M_z=M_z$的边界条件，解微分方程(7-30)得到：

$$M_z=M_z^0[1-2\exp(-\tau/T_1)] \tag{7-31}$$

由此式可见，当$\tau=T_1\ln2$时，M_z通过零，故可以从自由感应衰减信号的零值处求得T_1。为了更精确地求算T_1，可让该体系回到平衡状态，改变τ值，重复180°-τ-90°脉冲序列。

使用自旋回波法可以得到T_2的精确值。对此采用各种不同的脉冲序列，其中以90°-τ-180°脉冲序列最为简单。按图7-8(a)所示、经－90°脉冲、磁化强度先被翻转到$x'y'$平面，不同核的磁化强度矢量开始失去相位相干性，并在顺、反时针两个方向上以不同的速率散开，如图7-8（b）所示；经过时间τ后、向体系加一沿x'轴的180°脉冲，由此引起了自旋的倒转，见图7-8(c)；经此翻转后，矢量又彼此返回在一起[图7-8(d)]；并且正好当在时间2τ时，核又重新恢复相位相干性[图7-8(e)]，于是在实验室视帧接收线圈上就感应到一个信号或“回波”。将回波振幅绝对值对数与时间作图，即可得到T_2'。

应当指出，即便存在场的不均匀性使自旋等色线展开，自旋回波方法依然可供测定T_2'的真值。因为加－180°的脉冲就能消除这种不均匀性，因此脉冲振幅的下降，或者是自旋扩散

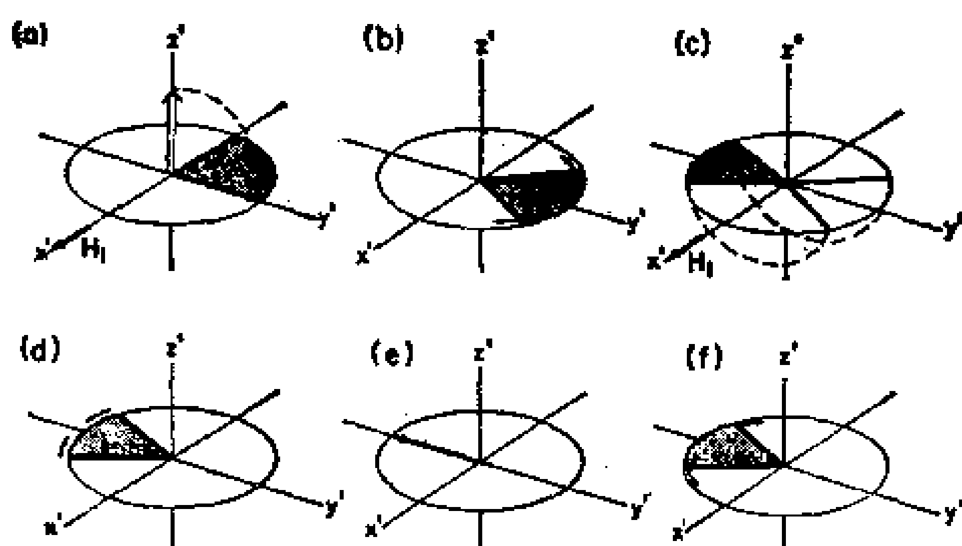


图 7-8 自旋回波法测定T_2[(a)～(f)详见正文]

的结果，或者是该自旋体系中部分自旋分子的扩散的结果。显而易见，这一技术比应用线宽法具有明显的优点，因为如若应用后者，必须对表示形状函数的方程（7-20）中的T_2项采用任意定义。

7.3.3. 灵敏度问题

因为牵涉到的因素很多，很难用一个数值描述NMR波谱仪的灵敏度，但是由于它对实验的设计十分重要，所以对此还要作一些数量级的评价。很明显，对表面研究来说把表面积增加到最大是十分重要的，因而多数研究工作是在高表面积（100～800m^2/g）材料上进行的。线宽和弛豫时间也是要考虑的重要因素，使用连续波NMR仪器时，对硅胶上线宽为2000Hz的质子，其下限应当约为每克10^{19}。

脉冲傅里叶变换NMR谱仪在灵敏度方面具有突出的优点，用自然丰度的^{13}C可以很容易地检出每克硅胶的10^{20}个分子。市售许多^{13}C富集到90%的有机化合物。另一优点是质子去耦，

可以检出少到每克硅胶10^{17}个分子（假定线宽约50Hz)。由于脉冲傅里叶变换NMR谱仪具有出众的灵敏度，所以有可能用于检测催化表面上的反应中间物。

7.3.4. 化学位移的测定

进行化学位移测量常要相对于一个标准，但这种标准尚未建立。因此在比较不同研究单位所得到的化学位移值时，无疑会由于这个问题而引起困难。曾经将实验研究用的纯液体或气体用作外标。原则上我们应该对催化剂的抗磁性磁化率加以校正；但是Gay[19]证明，对SiO_2的校正仅仅减少了0.2～0.4ppm的化学位移，相当于实验误差±0.3ppm。

许多高分辨核磁波谱仪都需要一种稳场的内锁，常常由D_2O或C_6D_6之类物质的氘共振提供。这类液体物质可封存于小管，并放置在被吸附质均匀环绕的样品中心。在此种位置，内锁物质感受到样品的抗磁效应，谱图便相对于作为“内”标使用的氘共振而绘出。

7.4. 应　用

7.4.1. 关于酸性催化剂的质子

像硅铝这类催化剂的酸性功能起源长期争论不休，但一般而言，人们都承认以羟基形式存在的质子产生Brönsted酸，这种酸性质子具有形成正碳离子的能力，而后者是包括烃类裂解在内的许多化学转化过程的中间产物，因而十分重要。令人可笑的是人们对酸催化剂质子进行了一些早期研究工作之后，还想去证明这些表面质子的非酸性特征，从而支持Lewis酸位置是催化活性中心。

Hall及其同事[21]采用NMR和氘交换技术定量测定了硅胶和硅酸铝的氢含量，在±20%的实验误差范围内，两种技术

得到的数值相同。因为难以区分非酸性硅胶和酸性硅酸铝二者的质子共振信号，得出的结论就认为硅酸铝上的多数氢是非酸性的，于是提出Brönsted酸性的上限$<3\times10^{13}H^+/cm^2$。

最近Schreiber和Vaughan[22]研究了一系列硅酸铝，组成变化为0～100%SiO_2。他们的工作证实了高硅样品(100～75% SiO_2）没有可检查出的AlOH基，这与早先Hall及其同事的工作[21]相一致，Hall用的也是低铝样品。含50%或低于50%SiO_2的样品中多数质子以AlOH基存在，从而指示存在局部结构上的变化。

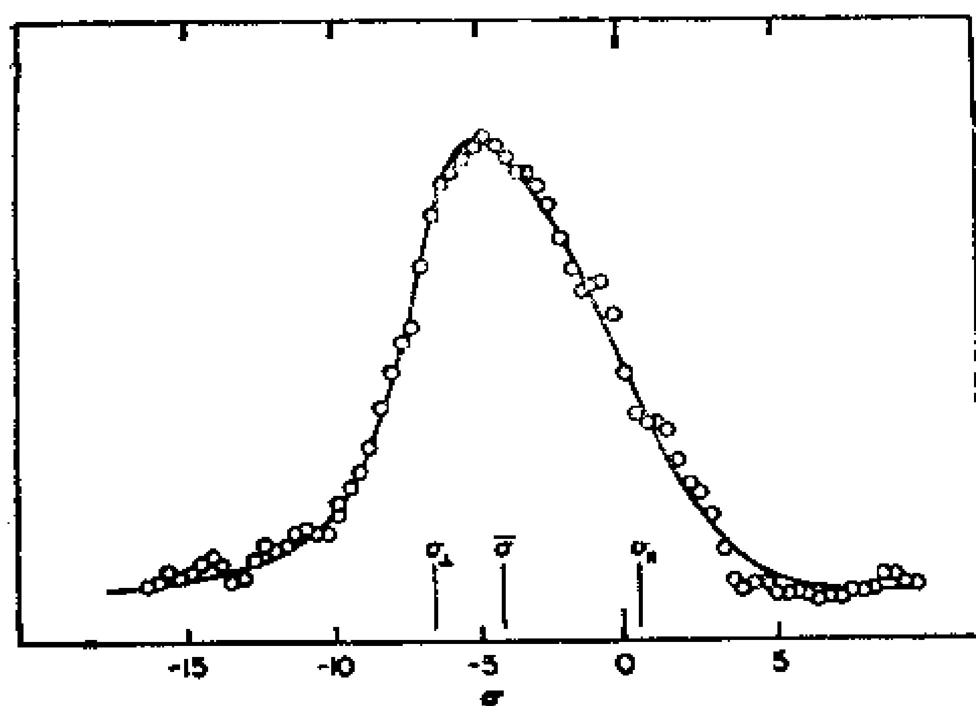


图 7-9 SiO_2上羟基质子的NMR谱[22]

这种研究之所以具有特殊意义，是因为它是尝试采用多脉冲NMR技术研究表面的代表之一。用一八脉冲循环(每一周期8个脉冲）可消除静态同核偶极加宽的影响，也可测量质子化

学位移张量。由图7-9所示的纯SiO_2上羟基质子频谱测得化学位移张量的主值是：相对于四甲基硅烷的$\sigma'_\perp=-5.1$ppm（-288Hz），$\sigma'_\parallel=1.8$ppm（100Hz）。对体相磁化率校正后，其主值变为$\sigma_\perp=-6.5$ppm（-366Hz），$\sigma_\parallel=+0.4$ppm（23Hz）。这种化学位移张量的各向异性（$\sigma_\parallel-\sigma_\perp$）相对于其它介质中的羟基质子来说相当小，表明硅胶上有一个反常化学键，或者表明是由于O—H矢量的角传动而部分平均化的结果。

本章导论提到的Mestdagh等[8a,b]的工作是用NMR研究酸性催化剂上质子的另一个例子。人们从红外研究都知道在分子筛催化剂中至少存在三种不同类型的质子，而且每类质子具有不同的酸性；但NMR的结果不能区分各种类型的质子基团。然而，在数据精确度范围内和对结果解释的限度内，NMR结果确实也能提供质子可动性的信息。比较Mestdagh的两篇文章[8a,b]，可以发现对这个问题的一个很有意思的注释，同一学派研究相同分子筛所得到的扩散系数明显不同，前文为，

$$D=2\times10^{-5}\exp(-10,000\text{cal. mol}^{-1}/RT)\text{cm}^2\text{s}^{-1} \tag{7-32}$$

后一篇文章则是：

$$D=4.5\times10^{-3}\exp(-19,000\text{cal. mol}^{-1}/RT)\text{cm}^2\text{s}^{-1} \tag{7-33}$$

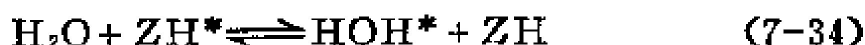
由图7-1的斜率导出的活化能的颇大差异，是由于作者在前段工作中没有对信号取平均造成的。Frende等[23]对脱阳离子分子筛作了类似的工作，得到的活化能仅为10kcal/mol。在指前因子上出现的这种差异，起因于计算相关时间τ_c和平均跳跃距离a的模型发生变化。前文中的T_1和T_2假定是由于质子相对于连续分布的顺磁性Fe^{3+}杂质作各向同性扩散过程引起的，后文则经实验证明T_1取决于铁含量，T_2与铁含量无关，而

且τ_c是通过假定当T_2随温度开始增大的那个温度下令$\tau_c = T_2$计算得到的(参见Mestdagh前文的图4比本章图7-1更为清楚)。显而易见，由弛豫时间导出的扩散系数或跳跃频率取决于选择的模型，况且在表面研究工作中正确的模型又不可能直观得出。

当试图把可能由Brönsted酸性引起的催化活性与质子的转换数（the turnover number)、或跳跃频率关联起来时，存在着另一种似是而非的矛盾说法。Mastdegh[8a,b]及Freude等[23]提出分子筛超笼氧上质子的转换数越高，此质子对于“客位”分子的催化活性（即酸性）越强。然而大家知道，这些脱阳离子沸石催化活性的提高，是由于它们在评价温度下部分脱羟基引起的；可是按照Freude等[23]人的结果，这种处理实质上也降低了质子跳跃频率，因此并不存在跳跃频率、酸性和催化活性之间的简单关系。

7.4.2. 利用NMR弛豫时间研究表面反应动学力

Resing及其同事发表了一系列优秀的文章，把Zimmerman和Britten[25]的理论推广应用于研究物理吸附分子和化学吸附分子间的交换反应动力学。此项成果已经定量地用在水分子和X型沸石中质子间的交换反应，交换反应的方程为：



$$H_2O + ZH^* \rightleftharpoons HOH^* + ZH \qquad (7\text{-}34)$$

式中ZH代表沸石晶格键合的质子，星号*是对氢的一种假想标记。

假如单位时间质子转移的几率是C_a，则可写为：

$$C_a = k_f[H_2O]^p[ZH]^q/N_{H_2O} \qquad (7\text{-}35)$$

式中$[H_2O]$和$[ZH]$分别表示沸石水和表面质子的热力学活度，N_{H_2O}是水分子的数密度，k_f是正反应动力学速度常数。测定对水和ZH的反应级数p和q是很有意义的。$[H_2O]$的活度取作沸石上的水蒸气压，从理论和实验都得不到$[ZH]$，因此

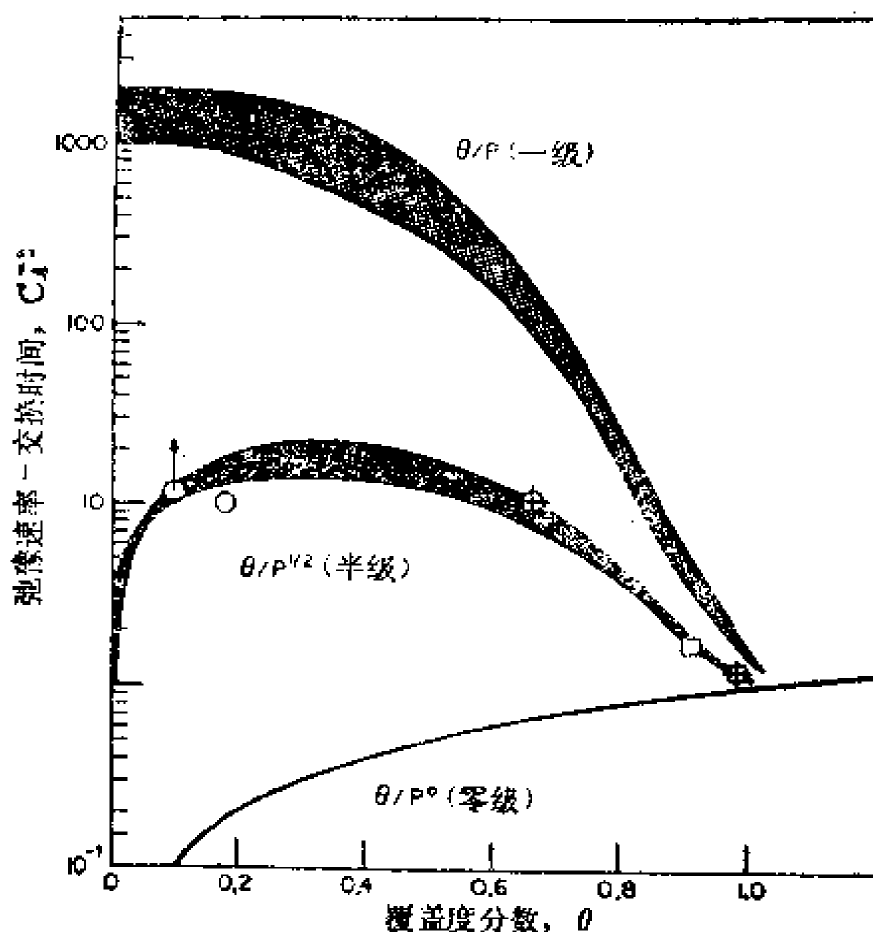


图 7-10 X型沸石中单位时间质子迁移几率与水的覆盖度分数关系曲线

（符号代表归一化实验点[24]）

作者假定〔ZH〕$=N_{ZH}$，为沸石中质子浓度。

在整个中间温度区，自旋-自旋弛豫时间变为与C_a^{-1}成正比的关系，此外，从实验吸附等温线和设定值p和q可以确定C_a和充填分数（或覆盖度θ）之间的函数关系。图7-10的$C_a^{-1}\sim\theta$曲线代表水的三种不同交换反应的级数，〔ZH〕值为一常数。图上符号代表实验估算C_a^{-1}值，它是实验数据经归一化后确定的。显然，1/2反应级数与实验数据最为吻合。

此项工作最实际的贡献，或许在于建立了一种可对人们想

要研究的催化剂表面上的交换反应进行处理的公式。同时它也说明了把弛豫时间转换为有用动力学参数的工作当中所遇到的某些困难。

7.4.3. NMR研究氯化物催化剂中的过渡金属配合物

由溶液研究已经知道，对配位于某些顺磁性过渡金属上的配位体、发现其核的化学位移很大，约数千 Hz[26]。顺磁性离子（Co^{2+}是其中一例）的弛豫时间短，它的大化学位移或者由于所研究核的 s 轨道上诱导的电子自旋密度引起(接触反应)，或者由于强偶极一偶极效应引起（准接触反应）。诱导的化学位移扩大了不等价核间的差异，因此溶液的 NMR 谱一般说来能较好解析。对于固体表面，由于顺磁性离子的磁矩较大，实际上增强了偶极作用，所以不得不对付通过偶极作用带来的一些增宽问题。

利用这些顺磁位移的有利条件，Kazanskii和 Borovkov[27]研究了吸附分子和过渡金属离子间形成的短寿命配合物。在快速交换条件下，磁性参数和化学位移是化学吸附分子和物理吸附分子的参数的加权平均。这样就有：

$$\Delta H = N_c \Delta H_c + N_p \Delta H_p \qquad (7-36)$$

和

$$\sigma = N_c \sigma_c + N_p \sigma_p \qquad (7-37)$$

式中，ΔH和σ分别代表线宽和化学位移，N_c和N_p分别是化学吸附分子和物理吸附分子的摩尔分数。假定气相分子不直接参与交换反应，因为ΔH和σ_p相对来说较小，则两方程式中的后一项常可忽略不计。

图7-11(a)～(c)为丙烯吸附在含Co^{2+}离子的硅胶上的NMR谱，摄谱样品温度为－10℃，谱图上高场的宽线由连接在双键上的质子引起，窄线则起因于甲基质子的贡献。在较高覆

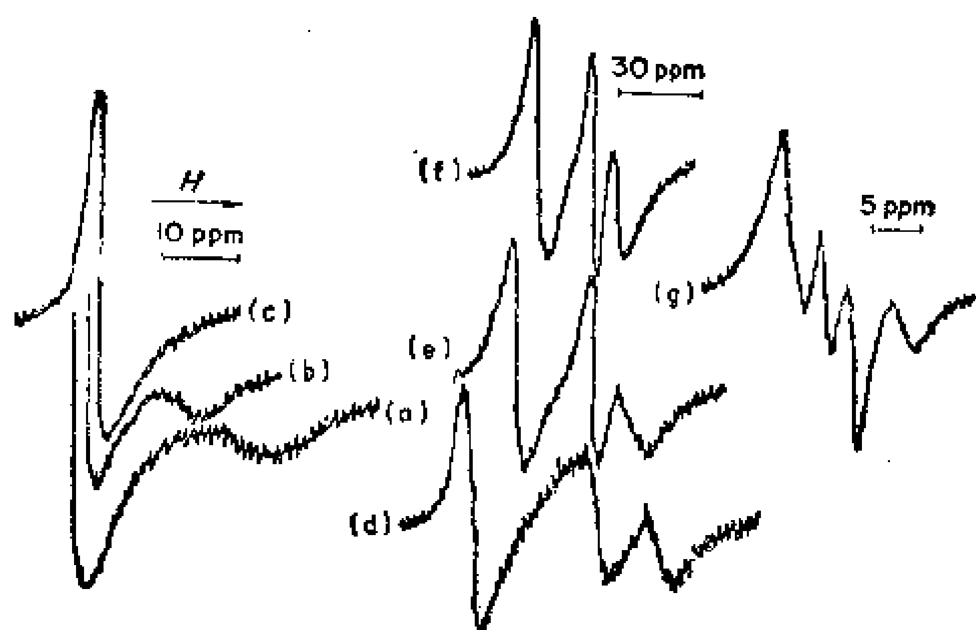


图 7-11　含Co^{2+}硅胶吸附丙烯的NMR谱和含Ni^{2+}硅胶吸附丙烯的NMR谱

（a）—30torr丙烯；（b）—60torr丙烯；（c）—180torr丙烯；（d）—3torr丙烯；（e）—6torr丙烯；（f）—15torr丙烯；（g）—150torr丙烯

盖度下（谱b和c）N_s值更小，因此两线合而为一，即顺磁性位移的影响忽略不计。

如像图7-11（d）～（g）所示，镍离子上吸附丙烯的NMR谱是比较复杂的，谱（g）可分辨出四条谱线，其中三条位移到高场的线是双键的不等价质子的贡献，第四条线位移向低场，相应于甲基质子。这种毗连在双键上的质子位移向高场而甲基质子位移向低场的现象，是不饱和烃与Co^{2+}或Ni^{2+}离子形成的配合物的特征。对此可以依据广泛研究过的普通π-配合物加以解释。

更为惊人的发现是吸附在Co^{2+}上的饱和烃、甚至吸附在Co^{2+}-Y和Ni^{2+}-Y沸石上的分子氢都检测到了化学位移，作者

认为产生化学位移的配合物的确可能是化学反应的中间产物。然而应当看到，即便是与顺磁性离子形成的弱配合物，也引起相当大的顺磁性位移。

7.4.4. 中分辨 ^{13}C NMR谱研究吸附分子

随着傅里叶变换NMR谱仪的激增，致力于用^{13}C共振谱研究吸附分子的工作项目也日益增多。7.2节曾扼要地讨论了Gay的工作[10]，他对各种分子在硅胶上物理吸附的研究结果比较详细地总结于表7-1❶。

Stejskal等[28]对各类沸石上物理吸附的CO_2作了研究，此项工作因为说明了魔角旋转在降低线宽方面的价值而具有特殊的意义。A型或Y型沸石的大空腔为CO_2分子提供了可以滚动的足够容积，因此也能抵消样品中微观不均性的影响。这些不均匀性大都以顺磁性离子杂质的形式存在。市售丝光沸石具有的较小空腔明显限制了CO_2的运动，所以它的NMR谱由于化学位移的弥散而严重地增宽。换言之，在空腔的不同区域中的分子经受着不同的磁场作用。

Stejskal等[28]把一个魔角转子与一台市售NMR谱仪组装在一起，由图7-12可以看出在频率高达3300Hz下旋转丝光沸石样品对线宽的奇特影响。约为250Hz的线宽减少一半，这对所有的静态样品是一个相当大的改进。后者的频谱基本上与在50Hz旋转的样品相同。该频谱上的边带是旋转样品时人为产生的。

因为顺磁性杂质普遍存在，尤其是工业催化剂更加如此，所以催化剂磁化率的不均匀性在许多研究化学吸附分子的工作当中的确是一个问题。当存在这一困难时，可以用魔角旋转提

❶ 原书没有表7-1。——译者注

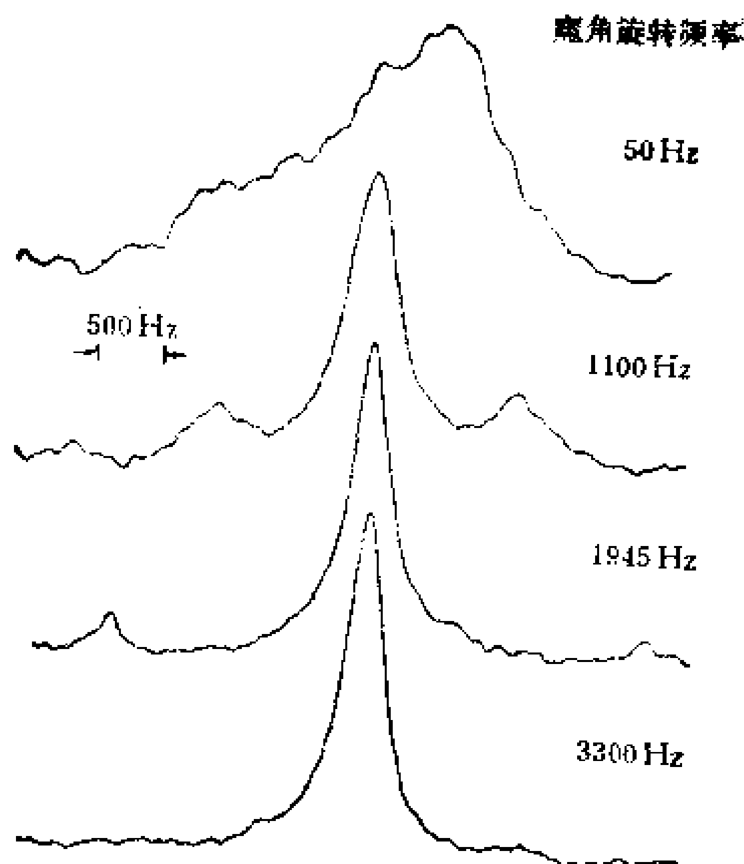


图 7-12 丝光沸石上吸附$^{13}CO_2$的^{13}C NMR谱
(样品在指示频率下旋转[28])

供各向同性的平均化学位移。这种技术可以较普遍地用于平均化任何各向异性的作用，对于固体样品来说，常可达到相当于100 Hz的线宽。

至此，我们虽然仅仅扼要地讨论了物理吸附分子的^{13}C共振，但也有可能获得化学吸附分子的中分辨谱。Chang等[29]研究了纤蛇纹石石棉的三甲基硅烷衍生物、乙烯基衍生物和纤蛇纹石石棉负载的烯丙基衍生物，通过双共振实验消除质子一碳的偶极作用，就可用以增强相对较弱的^{13}C信号。Chang得到的NMR谱见图7-13：每一频谱上都有一个与硅原子键合的甲

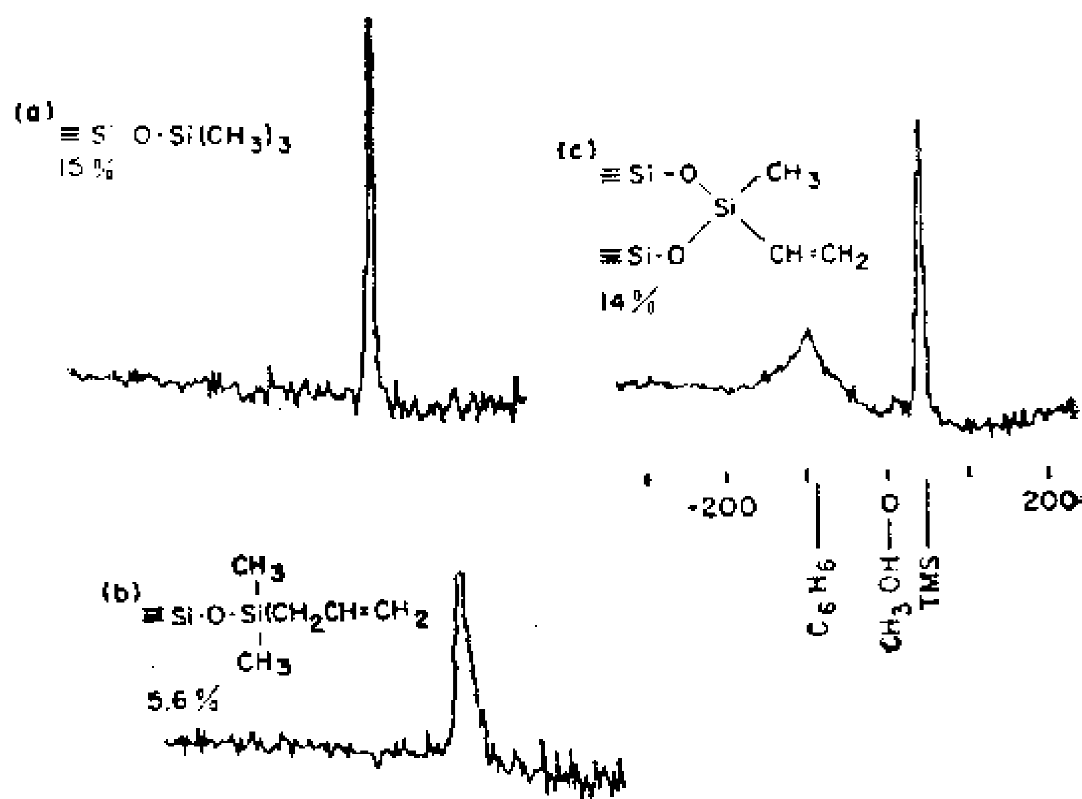


图 7-13 纤蛇纹石石棉的有机衍生物的^{13}C NMR谱*

(a)一三甲基硅烷衍生物；(b)一烯丙基衍生物；(c)一乙烯基衍生物

(* 文献[29]给出了碳含量与官能团的建议结构)

基锐线（$\Delta H\simeq 50$Hz），乙烯基的双键碳原子也产生较宽的低场谱线（谱c），但在假想的烯丙基中的相同碳原子却无信号（谱b），这表明表面上实际并不存在烯丙基衍生物。

在三甲基硅烷衍生物中的甲基锐谱线与其运动的自由性相一致，但是，乙烯衍生物中甲基的线宽比所预期的略窄。作者推测比行为可能表明长硅氧烷聚合物与表面交链。尽管这些结果引起许多鉴别表面物种的问题，但即使是就化学吸附分子来说，这一工作也还是清楚地确立了^{13}C NMR谱所具有的潜在能力。

7.5. 小　　结

NMR对表面科学的研究侧重（即主要贡献）于弛豫过程，后者又与分子运动的问题直接相关。核磁共振谱的独到之处是能在许多表面反应的时标上鸟瞰分子的情况，由于表面上分子和离子的运动是多相催化的一个组成部分，所以进行这方面的研究有助于推断吸附的动态图式和质子的迁移性能；此外，已经从NMR的研究数据取得了表面核间距的信息，从而在一定意义上说也已获得了结构信息。NMR仪器方面的新进展是具备能够更加直接地获取结构和表面作用数据的充分性能，由于这种新的性能，我们已经看到NMR的研究重点正从弛豫现象转变为电子效应，而这种起因于表面吸附和分子间作用的电子效应无疑才正是催化过程的核心。

附　　录

7-A 布洛赫（Bloch）方程和洛沦兹（Lorentzian）线形起源

磁化强度相对于时间的变化，由一组所谓Bloch方程给出：

$$\frac{dM_x}{dt}=\omega_0 M_y-\frac{M_x}{T_2} \tag{7-1 A}$$

$$\frac{dM_y}{dt}=-\omega_0 M_x-\frac{M_y}{T_2} \tag{7-2 A}$$

$$\frac{dM_z}{dt}=\frac{M_z-M_0}{T_1} \tag{7-3 A}$$

式中M是磁化强度，ω_0是共振频率，T_1是自旋-晶格弛豫时

间，T_2是自旋-自旋弛豫时间。这些方程描述了磁化强度达到平衡值M_0的弛豫以及Larmor进动。

对于射频场H_1在$x'y'$平面以角频率ω旋转的情况，其方程可写为简式：

$$\frac{dM_{x'}}{dt}=(\omega_0-\omega)M_{y'}-\frac{M_{x'}}{T_2} \qquad (7\text{-}4\,A)$$

$$\frac{dM_{y'}}{dt}=-(\omega_0-\omega)M_{x'}-\gamma H_1M_z-\frac{M_{y'}}{T_2} \qquad (7\text{-}5\,A)$$

$$\frac{dM_z}{dt}=-\gamma H_1M_{y'}-\frac{M_z-M_0}{T_1} \qquad (7\text{-}6\,A)$$

在这一方程式中，带撇“′”的符号是指沿x'和y'轴的磁矩分量。

方程有稳态解：

$$M_{x'}=M_0\frac{\gamma H_1T_2^2(\omega_0-\omega)}{1+T_2^2(\omega_0-\omega)^2+\gamma^2H_1^2T_1^2T_1T_2} \qquad (7\text{-}7\,A)$$

$$M_{y'}=M_0\frac{\gamma H_1T_2}{1+T_2^2(\omega_0-\omega)^2+\gamma^2H_1^2T_1T_2} \qquad (7\text{-}8\,A)$$

$$M_z=M_0\frac{1+T_2^2(\omega_0-\omega)^2}{1+T_2^2(\omega_0-\omega)^2+\gamma^2H_1^2T_1T_2} \qquad (7\text{-}9\,A)$$

不饱和时，$\gamma^2H^2T_1T_2\ll1$，该样品的功率吸收正比于$M_{y'}$，这样我们就可将洛沦兹线形函数方程写为：

$$\frac{dE}{dt}\propto\frac{T_2}{1+T_2^2(\omega_0-\omega)^2} \qquad (7\text{-}10\,A)$$

文　献

[1] Vaughn. R. W., *Annu. Rev. Mater. Sci.* 4, 21 (1974).
[2] Waugh, J. S., *in* "Magnetic Resonance" (C. K. Coogan, N. S., Ham, S. N. Stuart, J. R. Pilbrow, and G. V. H. Wilson, eds.), pp. 177-185. Plenum, New York. 1970.
[3] Packer, K. J., *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 3, 81 (1967).
[4] Derouane, E. G., Fraissard, J., Fripiat, J. J., and Stone. W. E. E., *Catal. Rev.* 7, 121 (1972).
[5] Lunsford, J. H., *Crit. Rev. Solid State Sci.* 6. 337 (1976).
[6] Pfeifer, H., *Phys. Rep.* 26, 293 (1976).
[7] Resing, H. A., and Wade, C. G., eds., "Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science," ACS Symp. Ser. No. 34. Am. Chem. Soc., Washington, D.C., 1976.
[8a] Mestdagh, M. M., Stone, W. E. E., and Fripiat, J. J., *J. Phys. Chem.* 76, 1220 (1973).
[8b] Mestdagh, M. M., Stone, W. E. E., and Fripiat, J. J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 72, 154 (1976).
[9] Van Vleck. J. H., *Phys. Rev.* 74, 1168 (1948).
[10] Gay, I. D., *J. Phys. Chem.* 78, 38 (1974).
[11] Whitney, A. G., and Gay, I. D., *J. Catal.* 25, 176 (1972).
[12] Michel, D., *Surface Sci.* 42, 453 (1974).
[13] Emsley, J. W., and Phillips, L., *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 7, 1 (1971).
[14] Kaplan, S., Resing, H. A., and Waugh, J. S., *J. Chem. Phys.* 59, 5681 (1973).
[15] Haeberlen, U., "High Resolution NMR in Solids: Selective Averaging," Academic Press, New York, 1976.
[16] Andrew, E. R., *in* "Magnetic Resonance" (C. K. Coogan, N. S. Ham, S. N. Stuart, J. R. Pilbrow, and G. V. H. Wilson, eds.), pp. 163-176. Plenum, New York, 1970.
[17] Taylor, P. C., Baugher, J. F., and Kriz, H. M., *Chem. Rev.* 75, 203 (1975).
[18a] Bloch, F., *Phys. Rev.* 70, 460 (1946).
[18b] Abragam, A., "The Principles of Nuclear Magnetism," pp. 289-300. Oxford Univ. Press, London, and New York, 1961.
[19] Becker, E. D., and Farrar, T. C., *Science* 178, 361 (1972).
[20] Rushworth, F. A., and Tunstall, D. P., "Nuclear Magnetic Resonance," Gordon & Breach, New York, 1973.
[21] Hall, W. K., Leftin, H. P., Cheselske, F. J., and O'Reilly, D. E., *J. Catal.* 2, 506 (1963).
[22] Schreiber, L. B., and Vaughan, R. W., *J. Catal.* 40, 226 (1975).
[23] Freude, D., Oehme, W., Schmiedel, H., and Staudte, B., *J. Catal.* 32, 137 (1974).
[24] Resing, H. A., *Adv. Mol. Relaxation Processes* 1, 104 (1968); 3, 199 (1972); Resing, H. A., *J. Phys. Chem.* 78, 1279 (1974); Murday, J. S., Patterson, R. L., Resing, H. A., Thompson, J. K., and Turner, N. H., *J. Phys. Chem.* 79, 2674 (1975); Resing, H. A., *J. Phys. Chem.* 80, 186 (1976).
[25] Zimmerman, J. R., and Britton, W. E., *J. Phys. Chem.* 61, 1328 (1957).
[26] Eaton, D. R., Josey, A. D., Phillips, W. D., and Benson, R. E., *J. Chem. Phys.* 37, 347 (1962).
[27] Kazanskii, V. B., and Borovkov, V. Yu., *Kinet. Catal. (USSR)* 14, 1093 (1973).
[28] Stejskal, E. O., Schaefer, J., Henis, J. M. S., and Tripodi, M. K., *J. Chem. Phys.* 61, 2351 (1974)
[29] Chang, J. J., Pines, A., Fripiat, J. J., and Resing, H. A., *Surface Sci.* 47, 661 (1975).

第八章 X-光电子能谱

8.1. 引 言

1905年爱因斯坦（Einstein）曾经阐明，光致发射电子的能量可由入射光量子能量$h\nu$和靶材中电子结合能的差算出[1]。50年代Siegbahn及其合作者们着手研制一种可测量电子动能的高分辨β谱仪，其精度为$1/10^4$[2]。运用这一仪器装置和爱因斯坦方程、Siegbahn研究小组测量了X-射线光致发射的内层能级电子结合能。他们发现，随着所研究原子的化学态变化，结合能位移可达6eV[3]，于是促使他们迅速开发了一门称之为化学分析用的电子能谱学（ESCA）[4]，或名为X-光电子能谱学（XPS）。就在使用ESCA进行研究固体内层电子的早期实验工作的同时，Turner及其助手们[5]也正从事着一项类似技术的开发，这就是气体中价电子的紫外光致发射，称为紫外光电子能谱（UPS）。

X-光电子能谱、紫外光电子能谱和俄歇电子能谱（Auger Electron Spectroscopy，简称AES）构成一族受激电子发射的技术，成为表面新信息的来源。本章将着重讨论内层电子的XPS；尽管为了对比起见也会涉及UPS和AES的某些特点。因为表面电子能谱的整个领域还正在非常迅速地发展，所以XPS的表征本领和应用范围还远未完全确定。我们在进行有关理论、实验和应用的讨论中，力求把已有定论的研究领域和仍在积极研究的课题区别开来；但是在开始详述之前，先要讨论一下X-光电子能谱的一般特点，及其作为一个表面研究手段

所应具有的特征。

8.2. 概　　述

图8-1是固体的XPS实验示意简图。能量为1487eV的Al(K_α)辐射或1254eV的Mg(K_α)辐射照射到样品之上，引起价电子或内层电子的光致发射。β谱仪实际上是一个电子单色器，在给定设置下它仅能通过具有一定动能的电子，因此β谱仪的扫描电压扫掠过的是发射电子的动能范围。将检测信号对电子动能作图即得X光电子能谱图。典型的谱图由在渐增的背底上的窄峰组成，谱峰对应于体系中各种键合电子的状态。图8-1的Na(2s)、Al(2p)、Si(2p)、Al(2s)谱峰的出现起因于某些从固体逸出无能量损失的光电子。X-射线在固体中有颇深的穿透深度，但一个1000～1500eV的电子无能量损失逸出的平均自由程仅仅是0.5～3nm。二次电子发射和非弹性损失都会

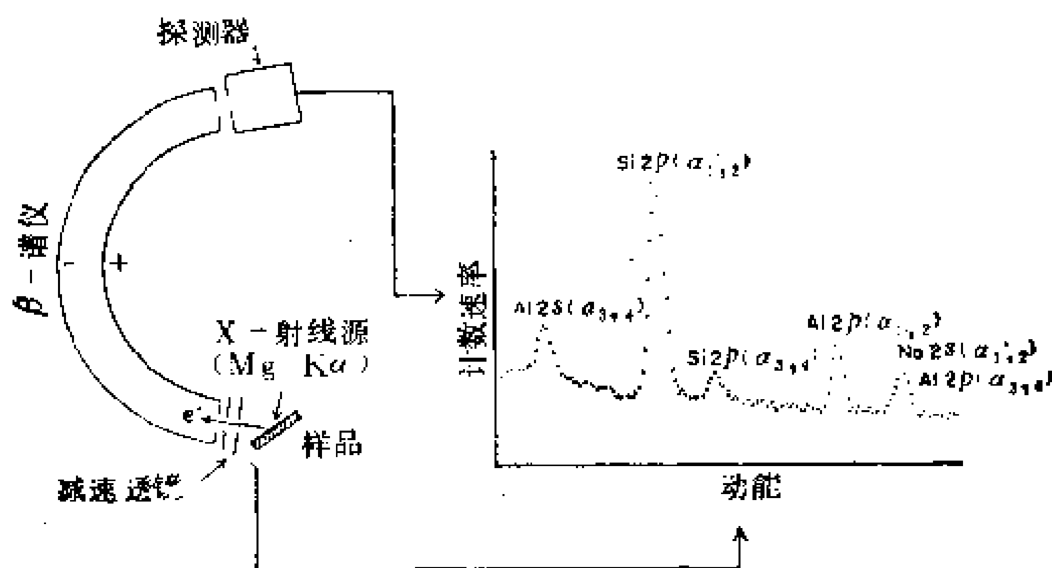


图 8-1　X-光电子能谱原理示意图

（Y型沸石数据取自文献[6]p.）

在谱图上造成大的背底。由于电子平均自由程相对而言是较短的，谱峰仅能给出薄表面层的信息，因此XPS本质上是一项表面技术。

因为谱峰是由经过非弹性碰撞而不损失能量的电子产生的，所以它们的结合能可通过爱因斯坦方程算出。鉴于样品和β谱仪之间存在着接触电势，爱因斯坦方程需稍加校正。利用内层电子结合能表[4]常可由峰位鉴别元素并能确定电子的起源内层能级，当检验的能量区域相当多时更加有助于鉴别。这种表面定性分析对于催化剂杂质和未知毒物的鉴定格外有用。峰强度即峰面积正比于X射线通量、对应该峰能级的光致发射横截面、谱仪检测器效能和表面区域该原子的百分浓度。如果整个表面区域的样品组成是恒定的，经过校正和计算就可使XPS成为一种定量和定性手段，例如谱1指出Y型分子筛的Na/Al比是0.94，与其预期值1.0相近。

XPS定量分析在催化剂应用中十分重要，人们对这一技术之所以发生兴趣常常是因为它的化学灵敏度。虽然由电子结合能表可以给出某一内层电子峰的预期范围，但精确的结合能值则取决于原子化学态。有关结合能化学位移的最著名例子是三氟醋酸乙酯（$CF_3—CO—CH_2—CH_3$）的碳（1s）谱，它有四个各不相同的碳谱峰，结合能最高的是CF_3，最低的为CH_3，高低结合能之差、也就是化学位移超过8eV。若把较高的结合能与较高的形式电荷加以关联可以得到一个颇为有用的近似值，但不免忽略了参考能级、基体和终态对位移的影响，这些将在以后讨论。三氟醋酸乙酯是一个具有很高XPS化学灵敏度的例证。对于催化剂应用来说，较为典型的结合能位移是表观氧化态每变化一个单位化学位移约1eV，这一化学位移约略等于线宽，因此其精确度远不如NMR的化学位移；但是如图

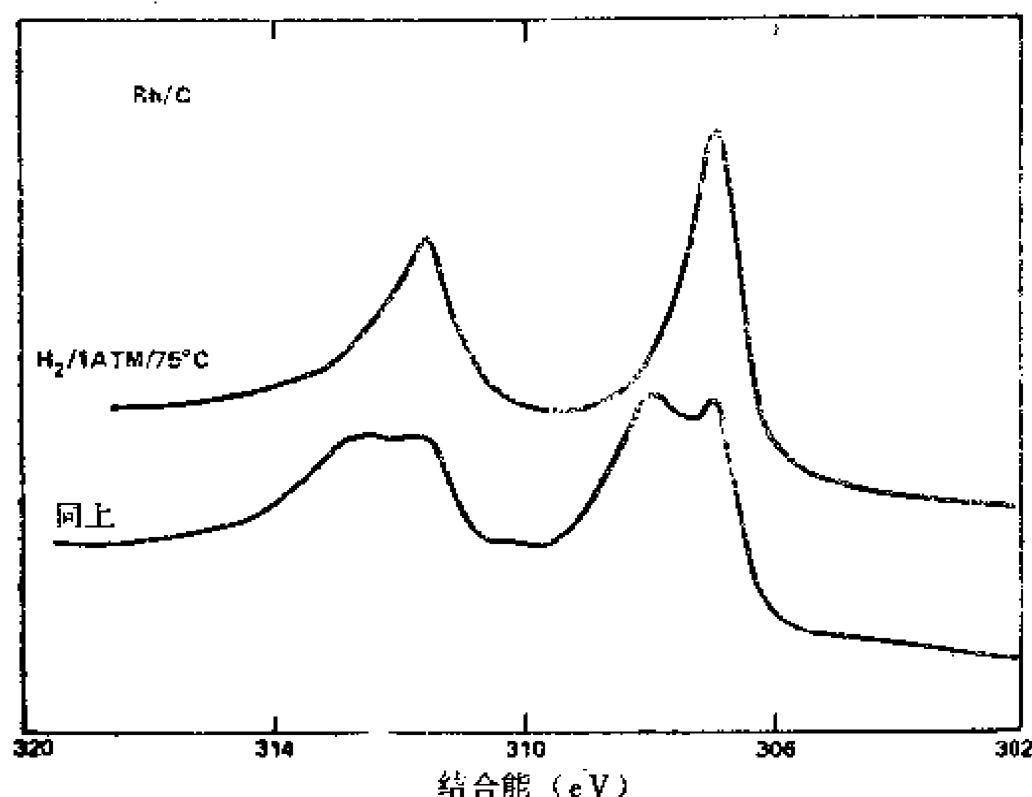


图 8-2　75℃、H_2原位（在谱仪反应室）还原结果与Rh(3d)峰变化的关系[7]

8-2所示，尽管这种化学位移精确度不高，还是清楚地揭示了像负载金属催化剂还原的这类现象。

因此，一般地说XPS技术具有鉴别化学态和对厚度为0.5～3nm表面层进行定量分析的能力，实验条件使可能应用的范围受到一定的限制。由于要对从表面发射出的约为1eV 的电子进行定量分析和检测，所以样品周围的气体压力必须足够低，以保证有最多的电子到达β谱仪。即使采用差动抽空技术和极短的程长，样品表面上的允许压力也约1torr❶，而较为适宜的操作压力是10^{-11}～10^{-4}torr，因此不可能在1大气压或更高气压

❶ 1torr＝1mmHg＝133.322Pa。

下的反应过程中对催化剂表面进行原位分析；当然研究那些对抽空不发生可逆变化的表面的预处理作用是容易进行的。收集一张谱图所需要的时间由几分钟到数小时不等，取决于谱仪和所研究的谱峰与表面层上母元素的浓度，因此如果要研究诸如表面偏析这类动力学速率过程的话，只有当其出现的时间达几分钟甚至更长时才有可能。最后值得注意的是，XPS的最大优点之一的表面灵敏度也会有倾向性。X光电子能谱“看”的是固体样品的外表面，直接产生光电子的那一部分表面不妨碍光电子到达β谱仪代入口狭缝的通道，但典型的催化剂具有高孔性，而且它们的大部分表面积觅藏在谱仪的“视野”之外，因此在假定XPS“看”到的信息代表着催化剂表面上反应分子所“看”到的信息时，必须谨慎从事。

为了更充分地说明XPS所能揭示的表面化学，可以考察Yates等[8]对CO在钨上的吸附研究。图8-3展示了钨在连续暴露于CO之后的O(1s)谱峰。钨带经反复闪蒸净化；先是在10^{-6}torrO_2下闪蒸到2600K，再在谱仪的基压$4\sim7\times10^{-10}$torr下闪蒸到2700K。由于当压力为1×10^{-6}torr时，每秒钟就有约10^{15}的背底气体分子碰击到每一平方厘米的样品上，所以必须有超高真空条件才能工作。否则，如果这些背底气分子都粘附在样品表面上，甚至在10^{-9}torr下、每15min也要在表面上沉积一单层的污染气体。图8-3中的数据经扫描110 s收集，之后即净化样品、重新预处理、以110 s的间隔收集下次数据，如此循次进行。谱(a)表明净化是成功的，其后三个谱图表示不同的O(1s)谱峰的包络，虚线指示包络的解迭情况。尽管各实验点子似乎不能证明那样一条复杂曲线的解迭是正确的，但是因为已知大量有关CO/W体系[8]的表面化学，所以在此情况下仍有信心能完成这一分峰。在100K吸附产生α-CO态和“原

生”态CO，后者在加热下不脱附、但却不可逆地转化为β态。表征CO状态的方法有多种：吸附热测量、不同产物的功函数变化、以及在某种情况下使用红外光谱的C—O振动频率。图8-3中的能谱表明：CO的“原生”态和β态以及α_1和α_2态皆可由它们的O(1s)XPS结合能加以区分。能谱(b)—(c)表示“原生”态转化为β态；α态的确定根据两条理由：一是通过闪蒸到640K后它的消失，二是已知这种处理只使α态脱附而β态则不脱附。

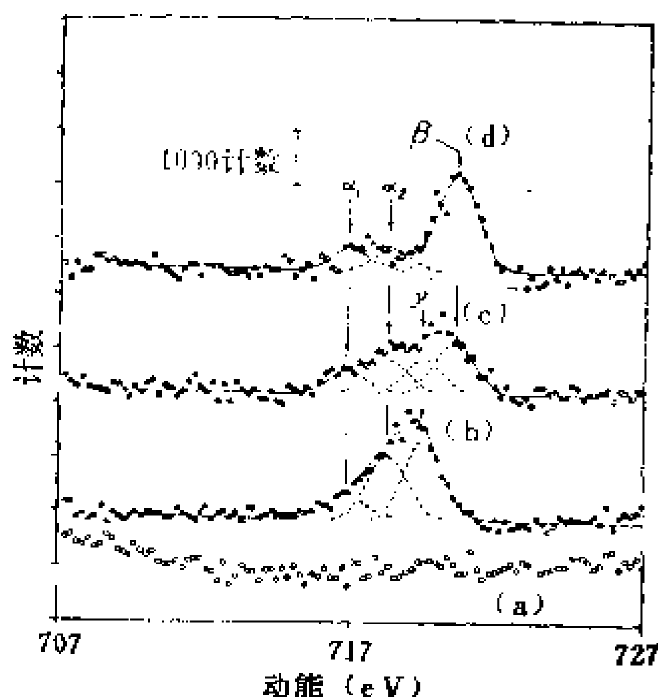


图 8-3 钨上CO的O(1s)XPS谱图[8]

(a)——清净W；(b)——100K时吸附的CO单层；(c)——100K CO单层，30s加热CO层到320K；(d)——300K吸附的CO单层

上述这些实验的重要性在于它们显示出XPS对吸附气体的亚单层覆盖物的灵敏度和对吸附配合物化学变化的灵敏度，与此同时也暴露出XPS存在的一些问题。例如C(1s) 能谱表明它

的走向类似于O(1s) 能谱，但是因为C(1s) 的光致发射横截面比氧低三倍[9]，所以信噪比较差。加大计数时间虽可对能谱有所改善，但理想的办法还是增高计数速率。氧的吸附实验表明：W上的O(1s)结合能等于β-CO态的O(1s) 结合能。在后面的讨论将会看到，对这一结果的解释和对O(1s) 结合能随CO吸附热而增大的说明并不明确。尽管目前已经取得重大进展，但在使用电荷转移和电子结构方面的知识来对位移作出化学解释——这也正是XPS领域中许多工作的目标——还未完全取得成功。

O(1s)或C(1s) 峰强度与CO覆盖度的直接关系，在跟踪各种吸附态CO含量作为CO覆盖度的函数方面是很有用的，但是涉及亚表面层的定量分析比较复杂。Carlson和McGuire[10] 有关W的阳极氧化的工作可作为需要进行这种分析的典型例子，氧化层的厚度由阳极处理过程中所用的电压控制，并且使用^{187}W 放射性同位素示踪技术进行监测。对于从一单层到 XPS灵敏表面层完全氧化的氧化深度来说，在W(4f)电子结合能区域显示出了一对双线，其中一条是金属钨的自旋轨道分裂线W($4f_{7/2}$—$4f_{5/2}$)，另一条在高出 4.2eV 的结合能处，归属于WO_3。若以e^{-x/λ_i}表示电子的非弹性散射，令x为电子在物质i中运动的距离，λ为电子的平均自由程，则当 W(4f) 电子被Al(K_α) 线激出时，作者得到$\lambda_W=1.2$nm和$\lambda_{WO_3}=2.6$nm。这些结果再次说明这样一个事实：基底的定量分析必须包括厚度1～4nm的表面外表层上组分的空间分布。

以上这些例子所论证的 XPS 对表面的分析灵敏度和化学灵敏度确实有利于催化研究；然而如果没有卓有成效的努力，显然我们寻求的某些答案将不会出现。一般说来，我们预期用XPS技术易于进行表面半定量分析，由XPS得到关于化学态大

致变化的指示，无疑这将有助于诸如老化、中毒、活化、助催化、烧结等催化现象的研究。稍后部分我们将讨论有关的化学情报的详细摘录。理论部分的叙述，包括化学位移的讨论、伪峰（增线）对XPS能谱的影响、定量分析和特殊表面的特征等。最后通过催化和表面化学的应用实例，详述有关的实验细节。另外，有关XPS的情报和文献可参阅Siegbahn等[4,11]、Garlson[12]和Hercules[13]的文章，1972年创刊的杂志"Electron Spectroscopy and Relatad phenomena"，电子能谱及相关现象已发表的大量有关表面的XPS的综述文章[6,14~19]以及已出版的有关XPS的讨论会议报告文集[20,21]。

8.3. 理　论

8.3.1. 化学位移

开始讨论化学位移理论之前，必须对固体电子结合能建立起较为严格的定义。图8-4给出的是一个典型XPS实验中的电子能级示意图[22]。由于试样和谱仪彼此连接，可以认为二者间已经建立了电平衡，因此试样的费米能级和谱仪的费米能级量值相等。一般讲，试样的功函数和谱仪的功函数并不相等，因此二者间存在一个接触电势。刚从试样外表面射出的电子具有动能E_k'，如图8-4所示，但被接触电势场加速了、电子到达能量分析的β谱仪时具有的动能为E_k。按照图8-4的能量关系，X射线光电子能量$h\nu$应等于$E_b^F+\phi_{sp}+E_k$，此处的E_b^F为费米能级参考的结合能，ϕ_{sp}为谱仪的功函数。

经过重新整理后可得下式：

$$E_b^F=h\nu-E_k-\phi_{sp} \quad (8\text{-}1)$$

使用这一方程的优点是实验结合能与试样功函数无关，而后者当气体吸附或经其它处理时会发生变化；只要谱仪功函数不变

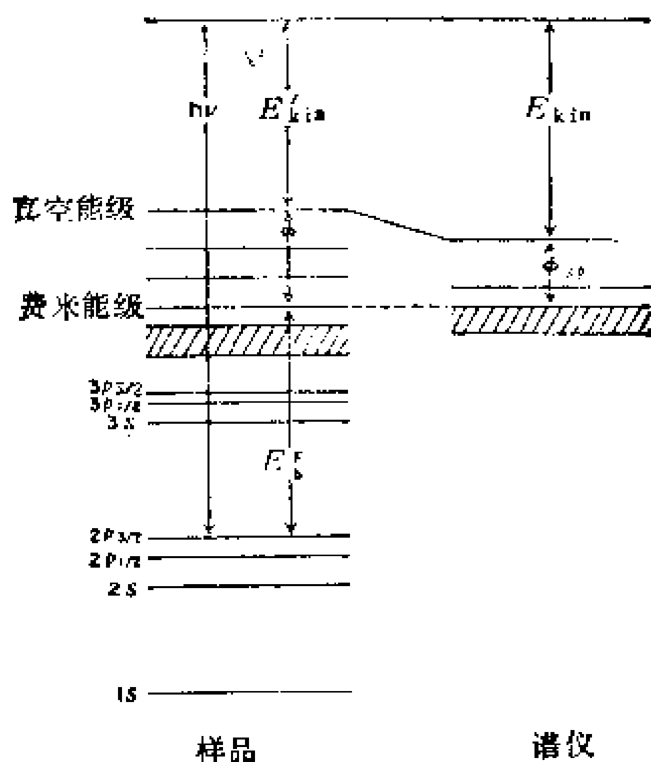


图 8-4 光电子能谱仪中固体样品的电子能级示意图

(也就是试样上吸附的气体和β谱仪不接触，或者谱仪的功函数对背底气氛变化不敏感)，电平衡就维持不变，可重复的实验结合能就可建立起来。使用方程(8-1)的缺点是电子结合能的零值定在费米能级、而不是真空能级，这就意味着当对两种不同化合物的 E_b^F 进行比较时，必须知道两试样费米能级的相对位置，如要对实验测得的电子结合能和计算给出的电子结合能进行比较，也需知道计算时经常采用的真空参考能级和费米能级之间的间距。须要指出的是这一间距不是简单的一个功函数问题，这将在以后说明。现在我们姑且假定真空参考结合能E_b^V和费米参考结合能 E_b^F 二者间的关联关系是能够确定的。

现在，我们正式定义结合能为光致发射后体系终态的能量

E_f和始态能量E_i之间的差：

$$E_b = E_f - E_i \qquad (8\text{-}2)$$

E_b为一正值量。化学位移是同一原子在两种不同化学状态时电子能级E_b的变化，所以化学位移包括始态和终态的变化。又因为终态时原子的内层能级失掉一个电子，体系中其它电子很快弛豫到内层空位附近，所以终态能量包括原子的电子弛豫和原子上有效电荷的增加所引起的基体极化。鉴于始态位移与我们较为熟悉的基态原子的化学有关，所以将首先从它开始起进行讨论。

单原子经典静电模型清楚地论证了随该原子表观氧化态提高、结合能增加的这种倾向的起因[4,22]。在这种模型中，可以近似地把一带电荷 q 的离子视为一个半径为 r 的导电球，r 相应于价电子轨道的径向最大值。当把一电子由该球表面移向无穷远处可得一 $q+1$ 电荷的离子，在球内，势能随离子上电荷增加而变化，势能仅为 $-e^2/r$。按此模型可以预示：原子中所有内层电子的结合能等量位移，位移量应为 e^2/r，或者每单位电荷约位移14eV。然而，在固体实验中涉及的并不是自由原子或自由离子，固体中每一离子的电荷变化也并不是把电子迁移到无限远、而是移动到邻近的阴离子上，对于双原子分子来说，则是一个电子从所研究的原子移动到相邻的另一个原子上，所以结合能的位移应当是：

$$\Delta E_b = e^2/r - e^2/R \qquad (8\text{-}3)$$

式中R代表两原子间距。对于固体，必须用类 Madelung 加和方程计算全部晶格电荷对光致发射点上的势能的影响。因此始态位移自然分为自由原子部分和符号相反的晶格部分。

从许多实验可以清楚地看到，原子所荷电荷对欲测电子结合能产生强烈的影响。W(4f) 结合能依照 W、WO_2、WO_3 顺

序而增高，这种结合能的位移与依据简单电负性论点[4]计算得到的原子电荷、或由较为复杂的量子化学[23]计算得到的原子电荷之间常常非常吻合，再加上另外原子电势项更可改善这种关系。事实上，Basch[24]和Schwartz[25]业已证明1 s 电子结合能的位移与始态1 s 电子势能的变化有恰当的相互关系。Siegbahn教授领导的Uppsala大学研究组应用全略微分重叠（CNDO）分子轨函理论[26]计算了电荷（q_i）和外原子势（V_e），并证明结合能与下式十分相符。

$$E_b = kq_i + V_e + l \qquad (8\text{-}4)$$

式中 k 和 l 是可调参数[11,12]。尽管如此，但测量的结合能与由始态模型计算[28]的结合能之间差别、气态原子与凝聚态原子[29,30]之间差别、以及比如 PbO_2 的铅内层能级结合能低于PbO的铅内层能级结合能[31]等这类反常的化学位移表明：如果不考虑终态影响，就难以完全弄清化学位移。

直接精确地计算终态能量是有可能的[32~35]，但普遍应用十分复杂。无论从概念上还是从计算上讲、把对Hartree-Fock的校正值或类似的本征值计入终态效应是颇为有用的，仅当电子轨道在光致发射过程中是“冻结”的、并可应用Koopman定理[36]时，这些本征值才代表电子结合能。Shirley及其同事们已经将由于在光穴附近的电子极化或弛豫引起的能量校正区分为原子的和（另）外原子的两个组分[37]。自由原子中光穴的形成降低核电荷屏蔽、造成其余电子向核移动，从而引起这些电子的结合能增高，这就是终态校正的原子组分。在分子或固体中，光穴也会极化相邻原子上的电子和导带上的“自由”电子。

1968年Fadley等[22]提出化学位移可通过光致发射过程的Born-Haber循环近似法和晶格点电荷模型进行讨论。鉴于晶

豫势对位移有明显的影响，在自由原子结合能项中应当包括原子弛豫。在忽略了（另）外原子的极化和参考能级校正项后可用方程（8-5）作为化学位移的结果表达式。

$$\Delta E_b^F = \Delta E_b^V(\mathrm{A}, i, q-q') + \Delta E_m(+1) \tag{8-5}$$

式中$\Delta E_b^V(\mathrm{A}, i, q-q')$项是在带电荷$q$与$q'$的原子$A$中对能级为$i$的电子的自由原子结合能差，$\Delta E_m(+1) = e^2\sum_k q_k/r_{Ak}$，$r_{Ak}$为固体中A和另一原子k的间距，$q_k$为$k$原子的电荷。Citrin和Thomas[38]已经证明，在像推导方程（8-5）那样的静电模型中，如果明确包括(另)外原子的极化，则可大为改善离子型固体的位移计算。这些作者还把母离子与其邻近离子间相互排斥作用的小的校正考虑进去，以改进计算结果。

位移计算的困难之一是处理有内层空位的终态问题。Jully和Hendrickson[39]探讨用热力学方法计算位移时引进了等效内层能级概念，也就是假定一带有内层空位的离子在化学上应当和周期表上的下一个元素的基态离子等效。这一概念已用于较为复杂的原子电荷计算（参见[40]），并且对将在下节讨论的该原子和另外原子弛豫的Shirley方程也是十分重要的。

8.3.2. 弛豫能

本讨论从Hedin和Johansson[41]的近似结果开始。由能级i的光致发射引起的弛豫能量$E_R(i)$可以近似地表示为：

$$E_R(i) = \frac{1}{2}\langle i|V_R|i\rangle \tag{8-6}$$

式中

$$V_R = \sum_{j\neq i}(V_j^* - V_j) \tag{8-7}$$

V_R是弛豫势，V_j是由于第j个占有轨道所引起的库仑势加交换势，V_j^*为i能级带有光穴时原子的对应势，因此$E_R(i)$代表“冻

结”轨道与绝热弛豫轨道的光电子间的平均净作用。为了估算包含有弛豫的 j 轨道的 V_j^* 值，Shirley 引用了等效内层能级近似法。这就是第 i 个轨道外面的电子其行为犹如它们处在周期表下一个元素中一样。若假定第 i 电子轨道和更紧密的键合轨道的弛豫可忽略不计的话[41]，则

$$V_R = \sum_{j \neq i} [V_j(Z+1) - V_i(Z)] \tag{8-8}$$

式中 Z 为原子序数，最后可得：

$$\begin{aligned} E_R(nl) &= \frac{1}{2}\langle nl|V_R|nl\rangle \\ &= \frac{1}{2}\sum_{\substack{l \\ n'>n}} \frac{N(n'l')}{(4l'+2)}\Big\{f(ll')[F_0(nl,n'l', \\ &\quad Z+1) - F_0(nl,n'l',Z)] \\ &\quad - \sum_k [g_k(ll')[G_k(nl,n'l';\ Z+1) \\ &\quad - G_k(nl,n'l',Z)]]\Big\} \end{aligned} \tag{8-9}$$

F_k 和 G_k 分别是角动量为 l、l' 的电子作用的 Slater-库仑积分和变换积分[42]，$f(ll')$ 和 $g_k(ll')$ 是 Shirley 制表的系数[37]，$N(n'l')$ 是 $n'l'$ 轨道的占有数。这个方程看上去庞大烦杂，但所需的 F 和 G 积分值都可查表得到[43]，而且像2 5eV 那样多的原子弛豫校正，可以方便地应用于 Hartree-Fock 轨道能，从而得到的结合能可准确到几个电子伏。

类似的形式适用于另外原子弛豫。例如Davis和Shirley证明：采用等效内层能级近似法和全分子的 CNDO 理论计算

$\frac{1}{2}\langle 1s|V_R|1s\rangle$，对气体的小烃类分子的C(1s)位移给出了很好的弛豫校正值[44]。这些结果对研究吸附特别引人注目。计算CH_4和CF_4的弛豫能分别为15.9eV和14.9eV，计算CO的弛豫能值为12.4eV。后者的数值之所以低，是因为可提供弛豫电子的只有一个配位体，而且从氧向碳原子移动一个电子的整电荷需要的能量太大；在CH_4和CF_4场合则不然，只要从每一个配位体取得$\frac{1}{4}$e、C^*(1s)原子就能够积累起因于屏蔽的一个电子的整电荷。由此可见，另外原子弛豫过程对于母原子的成键数目和键合性质是很灵敏的。

就金属而言，高度可极化的自由电子是另外原子弛豫的重要参与者。Ley等[45]已经近似地把弛豫终态当作一个半定域激子、即在等效内层原子的第一个可用原子轨道上捕集的一个传导电子。假定形成激子终态[方程(8-8)中的$V_i(Z)=0$]之前、光电子和传导电子的作用非常小时，伴随Na(1s)光致发射的另外原子弛豫就可写成下式：

$$E_R(1s)=\frac{1}{2}\left[F^\circ(1s,3s)-\frac{1}{2}G^\circ(1s,3s)\right]_{Mg} \tag{8-10}$$

式中F和G积分分别为Mg的相应值。Ley等[45]已将其它角动量耦合的系数和相当的积分值编列成表。因为屏蔽电子大体上不像原子轨道所要求的那样紧密键合，所以激子模型的E_R过高，虽然如此，Na(1s)的计算值5.3eV[46]还是强调了金属中另外原子弛豫的重要性。为此我们可以预期，对于化学吸附在金属表面上的原子也应有明显的另外原子的极化校正。

Citrin和Hamann[47]在分析注入稀有气体的贵金属体系

X射线光致发射情况时，提出了另一个计算结合能的方程，所得数据可作为“凝聚态位移”的一个范例。因为气体和谱仪间没有接触电势，所以稀有气体内层能级电子的真空参考结合能可以直接来自实验值；然而当把氩注入固体银中，实验测到的是费米能级参考结合能。在此情况下，Citrin和 Hamann得到 E_B^V(气体) $- E_B^F$(注入) $= 7.4$eV。因为它包含了一项数值上等于银的功函数（4.0eV）的参考能级位移，所以 7.4eV 的这一位移值是人为地增大了。因此在这种情况下的凝聚态位移应当是 E_B^V(气体) $- E_B^V$(注入) $= 3.4$eV。氩在Cu和Au 中的类似值分别为2.9eV 和 3.3eV。作者在分析这些位移值时认为有两点需要考虑：其一，始态位移起因于受稀有气体原子围绕的金属基体；其二，由于另外原子极化造成的终态位移。设由一假电势近似表示该注入原子，并把满 d 态和在密度函数式中金属的自由电子这二者的极化计算在内，Citrin和Hamann 计算出始态影响，使结合能约增加 2eV，终态极化使结合能降低约 4eV，因此计算的净凝聚态位移约 2eV。理论计算值和实验值之间的偏差约 1.4eV，这是由于模型的局限和缺少空位几何知识造成的。这一计算强调了只要包括终态效应以及始态效应，就可预知位移的趋向。但是引人注意的是半定域激子模型表达式适用于所有的金属。

$$E_R(\mathrm{Ar},3p)=\frac{1}{2}\left[F^{\circ}(3p,4s)-\frac{1}{6}G'(3p,4s)\right]$$
$$=3.0\mathrm{eV} \qquad (8\text{-}11)$$

最近，Watson 等[48]报告了研究凝聚态位移的更进一步成果，作者对3 d 过渡金属和锡的自由原子/金属位移进行考察时注意到，基态电子组态的变化对位移贡献很大。他们计算的结果指出由于屏蔽电子（即Ley 模型中处于受激态的电子）的存

在会改变终态的原子弛豫。由于包括进去了这一效应，所以Watson得到的另外原子弛豫能便明显地低于Ley的值。此外，Watson还指出了化学态的变化改变始态以及终态的弛豫过程。

至此为止，总结一下有关化学位移的讨论，我们会看到把内层电子结合能的变化与固体的电荷分布变化联系起来是合理的；但是位移的定量评定则必须包涵若干因素，其中除了原子电荷因素外，还有始态的另外原子电势、终态的原子弛豫、以及终态的另外原子弛豫。计算上述这些因子的技术各种各样，但到目前为止大多数需要烦复的运算，并且提供绝对结合能的精确度约为1eV。由X-α[49]、分子轨道[50]、或关于原子簇的从头计算法，直接计算$E_{终}$和$E_{始}$，提供了另一条估算结合能作为化学态函数的途径。对催化应用来说，我们会看到化学位移虽可对催化剂化学提供许多线索，但是由于至今还不能精确计算出所有已知对位移的贡献，详细的定量解释这些位移还须作进一步的努力。

8.3.3. 表面原子

现在把讨论的注意力集中于表面本身。首先我们看到，清净的固体内层电子XPS谱峰常常是窄的，显示不出可测的表面原子和亚表面原子之间结合能位移，所以表面上的电荷分布、电势、或弛豫过程的总变化对测量结合能带来的影响不会超过0.1eV。也许，更为引人注意的是对若干种金属发现了这样的结果：如像氧这类强化学吸附的吸附质，至多只对表面金属原子的结合能造成很小的微扰。要想彻底明了这一结果，目前还没有可供依据的资料，但很可能是由于金属自由电子的屏蔽效应起着重要作用[16]。如图8-3所示，化学位移随吸附质键合的变化而变化。电荷传递、（另）外原子势和弛豫全都对这些位移有

所影响，但是由于电势在表面上分布的不对称性，需要特别考虑吸附质和基底之间耦合的特性。Gadzuk 致力于两能级间的弛豫问题，他已证明在零级近似下，对于吸附质原子的光致发射来说，另外原子的弛豫能是经典映像势能的量子力学概括[51]。在此情况下，对这一能量的主要贡献是 $e^2/(4a)$，a 在这里规定为吸附质——表面距离。这样我们就可预期：当有距表面为0.1nm的吸附质时，对金属来说另外原子的弛豫能约为3.6eV。对此问题较为精细的处理办法是，分析由于光穴的空间范围与方向、及其靠近表面的情况所引起的另外原子弛豫能的降低[52]。其它对吸附质光致发射问题的研究，强调了价电子的紫外辐射激发[53—55]。

8.3.4. 参考能级

电子从固体的费米能级刚好移到外表面位置所需要的能量称作功函数ϕ[56]。考虑到吸附质引起的化学位移，有必要再次提出参考能级的问题。对此可有以下简单关系式：

$$E_b^V = E_b^F + \phi \tag{8-12}$$

只要计算始终与进行比较的实验量相匹配，那么我们就可把这一关系式（8-12）或它的等效值应用于体相或半无限均匀固体中注入（到固体中）的原子。例如 Citrin 和 Hamann[47]在他们的工作中，就通过增加一个表面偶极子项，把对有关固体的内电势（参见[57]）的计算移到了参考真空能级。

正如文献[14,16,25,58]的几位作者所指出的，即使是简化了的半无限固体上吸附质原子的问题也是比较复杂的。任何固体的功函数都包含着一个归因于表面上偶极子层的能级项，所以由于吸附原子对此偶极子层的贡献，ϕ 值将随吸附而改变。因为吸附质的光致发射常常起源于此偶极子层内，所以电子结合能的定量分析必须把偶极子电势对吸附原子始态能量的这部分贡

献计算在内。这样，虽然原位测量的 ϕ 加上 E_b^F 就得出实验的参考真空能级的结合能，但在判明 E_b^F 的意义之前，E_R 的计算依然保留着要说明的化学键引起的始态化学位移以及部分偶极子能量[32]。Hagstrum[58]建议吸附质原子的电子结合能应参考真空能级，后者代表着吸附络合物的电离限。他阐明：对于简单的吸附体系，即吸附质键合的性质不取决于覆盖度的体系，当把吸附质均匀饱和覆盖情况下的 ϕ 值加到 E_b^F 上时，其值便极其近似于电离限。对于包括典型催化剂在内的复杂体系，主要的问题是表面具有不同的电离限或不同小碎粒有不同的有效功函数。宏观测得的功函数实际是这种电不均匀性的平均值，但阐明化学位移则要知道这种局域性质。由于尚未发明一种方法能在实验上确定这种局域能级，所以必须建立起一种化学位移行为的理论模型。对化学位移了解不全面，使得对亚单层覆盖区的吸附质的位移解释起来非常困难。由计算催化剂化学位移引起的不精确性，有时可以通过将负载的催化剂组分的结合能参考于担体中某一化学惰性的元素的谱线来加以克服。这种处理方法可揭示催化剂的活性组分，结合能相对于担体费米能级的变化。

8.3.5. 荷电效应

我们曾假设系统是电平衡的，即样品的费米能级是一个常数并和谱仪的费米能级相等。然而，因为光致发射使电子离开样品，所以只有当接地使迅速流来的电子能中和剩余正电荷时，电平衡才会建立起来。但是对于绝缘体来说，它的导电性差而难以防止正电荷的聚积，这就引起了结合能的伪增。以典型绝缘体为担体的催化剂，对于这类荷电现象特别敏感。存在这种荷电效应的端倪便是阴、阳离子所有的谱峰向较高结合能的方向位移。消除或校正荷电效应的方法常常是简单易行的，

留在实验部分讨论。

8.3.6. 基本效应

在讨论化学位移部分的结尾时，我们认为有可能从实验上测定对化学位移有贡献的各因子项。对这个问题最引人注目的研究是Kin和 Winograd的工作[59]。他们推断化学位移可分解为两项：一是原子电荷；二是“基体”影响。后者包括另外原子电势变化、另外原子弛豫和功函数。然后他们假定注入到两种不同基体中的一种稀有气体原子，不经受不同电荷转移或其它始态变化，则参考费米能级的化学位移仅等于基体效应项。把这一方法应用于AuAg合金时，应规定Au为负电荷、Ag为正电荷。但是对于在银合金中仅含稀少Au的体系与Au金属相比，测得的$\Delta E_b^F(Au4f_{7/2}) = +0.3eV$，对此现象较为随机的解释应该是在相反的方向上有电荷转移。从催化的观点出发或许更为有趣的是这些作者观察到和大颗粒Au相比较、在SiO_2上或SiO_2之中的极小颗粒Au的$Au(4f_{7/2})$结合能值增大了1.1eV。探测基体效应的氩探针表明，这种位移主要是由于和金属Au相比、绝缘体中Au的另外原子弛豫发生了变化。如果注入的稀有气体离子的位置或大小与所研究的原子大不相同，对此种探讨方法的假设就会受到诘难；但是粗略地看，对于另外原子弛豫给结合能以强烈贡献的体系来说，这种假设应当是非常成功的。

8.3.7. 俄歇参数

探讨测量弛豫能的另一种方法是利用光电子能量以及俄歇电子能量中的信息。发射出一个内层能级电子之后就会有一个比已发射出的电子较弱结合的电子充填到此内层空位。如果此种跃迁释放的能量以光量子形式发射，则称此种过程为X射线荧光。然而，尤其是轻元素原子，跃迁释放能量可能不是引起二

次辐射、而是引起较弱键合的电子发射，则称为俄歇发射过程，如图8-5所示。俄歇电子的动能仅仅取决于发射它的原子，而与产生内层空位的方法无关。此外，因为俄歇过程的始态为一具有一个内层空位的原子、终态为一具有两个内层（或价）空位的原子，所以，显然另外原子弛豫在确定俄歇能量当中起着极为重要的作用。

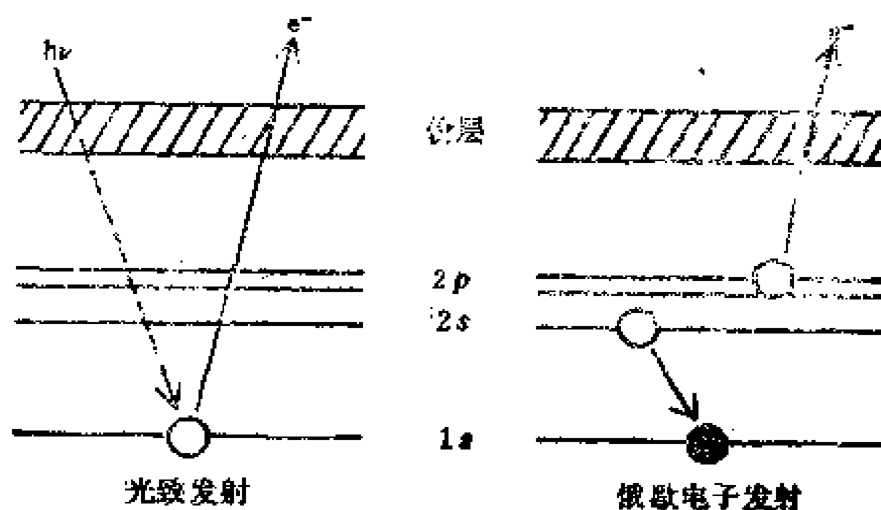


图 8-5 光致发射和俄歇发射过程的能量示意图
(俄歇发射包括内层电子和价电子)

作为XPS实验过程中产生内层空位的结果在XPS谱图中出现光致发射谱峰以及俄歇谱峰。Wagner和Biloen[30]在研究金属相对于金属氧化物的化学位移时发现：俄歇位移常常是几个电子伏，比光电子谱峰位移要大，他们把产生这一差异的主要原因归于：金属产生俄歇发射后由加倍荷电的终态引起大的另外原子弛豫所造成的。正如在下面将会看到的，某一特定化合物的俄歇电子能量与相应的光电子能量之差（即俄歇参数），可量度该化合物的另外原子弛豫。因为荷电效应在能量差中消

失，所以另外原子弛豫便是表征不同化合物的一种特性。Wagner提出俄歇参数的定义[61,62]和通过使用高能X射线激发颇多元素的俄歇电子，所以俄歇参数可能会有更为广泛的通用性[63]。当所有俄歇电子都是内层电子时，俄歇参数的解释更为简单明了。价电子的俄歇跃迁常常较宽，但可反映化学键合的细微区别[64]。因此，在研究催化剂和吸附物种的XPS谱时，不能不顾及内层电子和价电子产生的这两种俄歇现象。仔细分析氧KLL俄歇峰的峰形，揭示了Ni和吸附O_2及CO之间的化学作用[65]。但是在XPS应用于表面研究当中，比较俄歇能量和光电子能量的全部优点还没有得到充分应用。

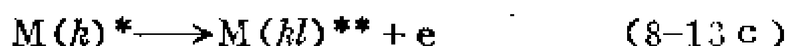
Wagner利用经典模型找出了一种俄歇参数和另外原子弛豫之间的关系[62]。这里仅介绍Shirly及其合作者[66~68]对俄歇位移较为详尽的分析。以$E(jkl)$表示俄歇电子动能，j为始态空位，k为充填到空位的电子，l为发射出去的电子。可将俄歇过程分解为以下三步：



$$e + M(j)^* \longrightarrow M \qquad (8\text{-}13a)$$



$$M \longrightarrow M(k)^{**} + e \qquad (8\text{-}13b)$$



$$M(k)^* \longrightarrow M(kl)^{**} + e \qquad (8\text{-}13c)$$

*号指示M原子上的内层空位处于括弧所包的能级上。(8-13a)和(8-13b)步的能量恰是前已讨论过的有关光致发射的实验电子结合能。(8-13c)步的能量因在k能级存在空位，所以不是单纯的结合能。有效结合能$E(l)^*$可由l电子的实验结合能$E(l)$按照方程(8-14)加以计算：

$$E(l)^* = E(l) + F(kl:X) - R(kl) \qquad (8\text{-}14)$$

式中$F(kl:X)$是在终态X时k空位和l空位之间的相互作用能，$R(kl)$是原子弛豫和另外原子弛豫二者的弛豫能。应当注意的是：因为$E(j)$、$E(k)$和$E(l)$的实验值包括了原子弛豫和另外

原子弛豫，所以（8-13c）步始态的 k 空位需要给予最大的注意。由基态的Slater两电子积分计算出 F 项，可以说明由于缺少 l 电子和丢失的 k 电子之间排斥而引起的 l 电子结合能增高的原因。把在基态的 kl 作用当作处在终态两空位间的 kl 作用，虽然是一种近似，但是一种很好的近似[67]。弛豫能项 $R(kl)$ 包含原子弛豫 $R_a(kl)$ 和另外原子弛豫 $R_e(kl)$ 两种贡献，因为最内壳层弛豫是很小的[41]，所以 R_a 包括壳内弛豫和壳外弛豫。壳外项由前述的等效内层能级方法计算，壳内项（轻元素占优势）可规定其为动态的壳内弛豫能的二倍[69]。另外原子弛豫能采用半定域激子模型近似计算。

转回到方程（8-13）和（8-14）就可得到：

$$E(jkl)=E(j)-E(k)-E(l)-F(kl:X)+R_a(kl)+R_e(kl) \tag{8-15}$$

Kowalczyk等[68]曾注意到，当定义 $E_b(jkl)$ 为 $E(jkl)$ 的等效结合能时，重新整理方程（8-15）后导出：

$$E(l)-E_b(jkl)=E(j)-E(k)-F(kl:X)+R_a(kl)+R_e(kl)-h\nu \tag{8-16}$$

因为所有内层能级的位移量随化学环境的变化都相同，所以 $E(j)-E(k)$ 变化很小；此外，$F(kl:X)-R_a(kl)$ 对化学态的变化相对讲不灵敏，尤其和 $Re(kl)$ 的预期变化相比更是如此；$h\nu$ 是一常数，所以作者预计方程：

$$\Delta[E(l)-E_b(jkl)]=\Delta R_e(kl) \tag{8-17}$$

会对俄歇参数概念的利用提供证据。

方程（8-14）依据这样一个假定：对于基态原子和具有一个 k 空位的原子来说，由于发射一个 l 电子所引起的弛豫是相同的。Kim等[70]指出，当我们通过解释这些能量的差异和仔细考虑始态电子的组态和终态屏蔽轨道的性质时，俄歇电子能

量也可用于探测过渡金属原子的电子组态。

8.3.8. 线形与分裂

到现在为止，仅仅讨论了简单的光电子发射和与之紧密有关的俄歇过程。本小节将较为详细地研究光致发射的顺序，以便说明支配光致发射谱的线形和数目的现象。前已提到过一类分裂、即“自旋—轨道分裂”但未加以讨论。当轨道角动量量子数 l 大于零时，电子自旋与 l 的耦合得到两个亚态：$j=l+\frac{1}{2}$、$j=l-\frac{1}{2}$。$j=l+\frac{1}{2}$态具有较低的结合能。因为两种状态的简并度由$2j+1$确定，所以可以相当精确地预期自旋—轨道耦合双线的XPS相对强度应为$(2l+2)/2l$。分裂大小随原子序数增大而增大，一般说内层能级分裂与化学态无关，但是Ley等已经证明晶体场的变化也会相当明显地改变自旋—轨道分裂的大小[71]。

因为XPS谱图上光电子谱峰的位置是由始态能量和终态能量的差决定的，所以谱峰分裂也可用这些差别加以解释。可以把自旋—轨道分裂看作是内层空位自旋与其轨道角动量的两种可能耦合的结果。处于未满价壳层上的电子自旋与光致发射后还留在内层能级上的电子自旋之间的交换作用，产生一种更为复杂的耦合。源于MnF_2 $3s$能级的光致发射首先展示出固体生成的多重分裂[72,73]。处于高自旋态的游离Mn^{2+}离子有五个导致^6s态的平行自旋，在终态时一个自旋向下的$3s$电子与^6s态耦合，得到一个净数为2的自旋和^5s，余下一个自旋向上的$3s$电子，则给出一个^7s态，因为平行的$3s$电子和$3d$电子会发生交换，因而能量较^5s低。从方程（8-2）可以看到，由于交换作用引起^7s终态能量的跌落造成较低的结合能。测得MnF_2中的$Mn(3s)$态分裂为6.5eV，约比游离离子的计算值低1倍[73]。

由于化学键合、电子组态的混杂、和在某种情况下需要在计算时包括进去的电子的相关关系引起的电子密度降低[74]，可以说明实验结果与游离离子理论之间的差异。当内层空位处在角动量大于零的能级时，自旋和角动量之间的耦合便可产生各种可能的终态；但是仍然会给出未偶自旋数[75]。为了鉴别全谱峰，必须知道由于多重分裂引起的可能峰数。分析 s 能级最为简单易懂，扫描观察这些能级是对未偶自旋的一个很好的检验，也可说明化学键合的性质。对各种过渡金属化合物 $3s$ 分裂的广泛研究，就是上述应用的一个范例[76]。

下面将会看到，表观谱峰的分裂有若干其它起因。多重分裂的鉴别特征包括 s、p、d 电子的不同分裂，由终态组态的多重性粗略给出相对强度。因为交换作用是价电子和内层电子之间进行的，所以内层越深，分裂变得越小。

XPS谱图上附加谱峰的另一来源是所谓的振激(Shakeup)现象。虽然我们常常认为光致发射是一个单电子过程，但实际上，正如在讨论弛豫现象时指出的，它是一个多电子过程。由于光致发射造成突然出现一个内层空位、其结局之一是外面的一个电子单极激发到较高的能级，由此单极过程作用产生的第二个电子电离，就称为振离（Shakeoff)；若此单极过程作用不使第二个电子电离、而是激发到束缚的受激状态，则称为振激（Shakeup)。显见，出现振激现象是一双电子过程。因为X射线光量子的一些能量花在把一个价电子激发到束缚的受激态，所以在相应较低动能处（或较高结合能处）出现伴随的光电子峰。鉴于振激“卫星”峰反映了未满态的密度（假定选律为 $\Delta l=\Delta s=\Delta j=0$），所以这些附加的谱峰在表征固体方面是相当重要的。这样，对于不同的化合物就可以预期它们会使线形和分裂发生变化。例如Cu的强振激峰出现看来需要一个 d 空

位，CuO和$CuSO_4$则具有强而相当不同的“卫星”结构[77]。然而亚铜化合物并不呈现振激“卫星”峰。利用NiO和NiS的Ni($2p_{3/2}$)振激“卫星”结构上的差异，有助于鉴定硅铝酸盐上的Ni经H_2/H_2S处理后生成的NiS[6]。

金属的振激有比较精细的特征。突然形成的内层空位把靠近费米能级的电子激发到较高的能级，导致形成不对称的金属谱峰，它是处于费米边的电子密度的函数[78-81]。重要的是人们认识到了清净的金属具有不对称的内层谱峰，所以谱图上出现了这种不对称形状的谱峰未必意味着表面氧化物的存在。

组态相互作用也是XPS谱图上“卫星”峰的一个来源。当终态波函数包含许多和它的对称性相同的较高激发态的成分时，光致发射产生受激终态的可能性就会存在，而用于激发的额外能量则减弱发射的电子动能，所以在光电子主谱峰的高结合能一侧出现一个“卫星”伴峰。Wertheim和Rosencwaig[82]将碱金属卤化物的“卫星”峰归因于这种现象。上面讨论的两电子振激过程可以设想为是一种组态相互作用的特殊情况。在催化应用中“卫星”结构常常是某一特定化学态的很有用的“指纹”。内层能级的振激结构几乎对所有电子都相同，然而当光穴处在价壳层时，振激和（或者）组态相互作用产生的“卫星”峰却常常不同于内层谱线上的“卫星”峰。

当光电子穿经固体到达真空时，会遭受到各种非弹性散射的作用。如果出现高几率的离散的能量损失过程，则在母峰的高结合能一侧就会出现一个附加的、很确定的谱峰——能量损失谱峰。它的最普通的起源是等离子体激元激发（plasmon excitation）。所谓等离子体激元是一种电子的集合振荡，它具有的特征能量取决于电子密度[83,84]。此外，这种特殊的电子振荡也可以在表面出现，产生一种表面等离子体激元，它所

具有的能量等于前者的$1/\sqrt{2}$倍[85]。清净金属常呈现许多等离子体激元峰，换言之，对于金属来说，电子穿经固体时激发出多个等离子体激元振荡。绝缘体和半导体常常仅得到一个损失峰。原则上讲等离子体激元增大也是可能的，但一般说这种谱峰不出现在XPS谱图上。

虽然光致发射过程中等离子体激元的直接本征激振是可能的[87]，但非本征激振是普遍的，而且与激发电子无关。因此，如果来自同一样品的不同元素的两个电子具有相似的动能，则它们的电子损失谱结构也应相似。基于这种性质，能量损失谱峰也有助于鉴别相的离析。例如，设若A层覆盖B层，而且两层具有不同的能量损失谱峰，当没有高A电子从B背反射时，A的光电子谱峰就会伴随有一个A的特征损失谱峰；然而B的具有相似动能的光电子谱峰却呈现出B和A二者的能量损失结构。应当注意的是，非本征等离子体激元激发的出现，其强度为在相同动能区的俄歇谱峰强度的一部分。

由于有种种“卫星”峰，XPS谱图上常常会在内层电子峰的高结合能一侧出现附加的伴峰，其范围为0～20eV。如果X射线源未被单色化，则伴随Mg或Al的$\alpha_{1,2}$主线同时出现的$\alpha_{3,4}$ X射线，会在除俄歇峰外所有的谱峰上产生朝向高结合能的双峰，双峰的间距约10eV，参见图8-1。金属的谱峰，由于内层空位耦合常会斜向高结合能，但绝缘体和半导体的线形通常呈对称状，并且会依其加宽的性质而呈洛伦兹形、或高斯形、或介于此二者的中间形。下面将要讨论实验对谱峰线宽的影响，但是，一个谱峰的本征宽度却由光穴的寿命和Heisenberg测不准原理所决定，而正是后者使寿命与能量的不定性联系起来。化学环境（因而化学位移）的分布、由于键合变化引起的寿命变化、内层空位对固体声子谱的耦合[89]等所有这些因素都会

对谱峰的额外增宽有所贡献。取决于温度的声子加宽是造成过渡金属氧化物比其母金属有更大线宽的主要原因[89,90]。

8.3.9. 价带

因为价电子能最紧密的反映化学键特性，而化学键则是许多催化研究和表面化学研究的课题，所以来自价电子能级的光致发射理应特别予以注意。价壳层在XPS上是清楚可见的，但它的强度相对较弱，谱线宽于UPS上的峰，而且由于X射线光量子的能量高，所以XPS对d带特性比之对s、p带特性更为灵敏。用He(Ⅰ)的21.2eV或He(Ⅱ)的40.8eV（使用共振灯或回旋加速器辐射）低能激发[91]，可以提供高强度和高分辨率的价电子能谱。采用价电子的XPS谱研究吸附分子是非常有意义的，Eastman和Demuth曾用He(I)作光致发射源，证明在吸附过程中乙烯的π电子和Ni的d电子相互作用，并且乙烯脱氢形成乙炔[54,92]。把吸附质的光致发射作为角函数的最近研究，证明了对详细评价化学吸附键是大有希望的[93,94]。人们还研究分析了吸附原子的小晶体场分裂[95]，还有在使用回旋加速器源的实验条件下，变换不同的能量和各种角度对吸附质进行研究[55,91]等都表明是大有前途的。对于负载型催化剂，由于其价带能谱上伴随有由担体价电子产生的大的背景，致使其研究复杂化。观察氧化物担体上负载的极小金属簇的带结构是一个很有意思的课题，对此人们已作了不少研究[97]，但并未解决。有关活性碳负载金属的带结构结果，留在本书应用部分讨论。

8.3.10. 电子逸出深度

为了说明化学位移的信息或完成试样的定量分析，必须仔细考虑实验的取样深度。取样深度由电子在固体中的非弹性散射的平均自由程λ表征。它是电子动能的函数，体现了固体的

本性。假定电子强度按指数规律$e^{-x/\lambda}$衰减（x为电子行经固体的距离），我们就可看到来自均匀固体的电子总强度（正比于$\int_0^\infty e^{-x/\lambda}dx$）和λ成比。要精确测量或计算一个给定固体的λ非常困难，充其量只是提出几条估算λ的有用规则。一级近似时，λ是能量的"普适"函数，如图8-6所示[16]。当电子的动能很低时，它的能量不足以激发主要的非弹性散射机制，这样λ就增大；相反当电子的动能很高时，因为它的能量大大高于共振能量，所以非弹性过程的横截面下跌，λ变小。λ的极小值可达0.4nm[98]，并在～100eV处出现。通用曲线的形状和Quinm计算的结果十分相似，后者赖以计算的基础是等离子体激元激发作为原级损失的机理[99]。典型的XPS能谱上，λ约为1～3nm。对一给定的物质来说，$E_{kin}>$ 10,000eV时，λ可成为电子动能的线性函数[100]；也有人认为在$200<E_{kin}<2000$eV时[12]，λ是$E_{kin}^{1/2}$的函数。Powell[101]根据所搜集到1974年以前的资料，总结出了一个介电质的理论，可以估算$E_{kin}>500$eV时的λ。1976年，Penn更加广泛地汇集了λ值[102]，在他发表的文章中提出：对类自由电子的物质存在如下的关系式：

$$\lambda = E_{kin}\{a[\ln(E_{kin}) + b]\} \quad (8-18)$$

可用以预测范围广泛的各种元素和化合物的λ值[103]，计算的λ值误差：对金属为5%、对非金属约为40%。Powell[101]指出，由于表面等离子体激元和其它能量损失机制对表面是特效的，所以对薄样品应该予以特别注意。Mo上单层C_s的有关数据可用以说明求测λ的困难，对此种体系，Fraser[104]测得值λ＝1.35nm。而Powell和Penn对体块C_s的预算值λ＞4nm。

在不可能直接测量λ值时，Penn[102]计算的数据应当说是λ

图 8-6 λ的实验值与电子动能的关系[16]

值的最好来源，分析厚而均匀的样品时，对所要λ的比值特别有用。但必须切记精确的定量分析需要可靠的λ值。

8.3.11. 定量分析

XPS谱峰面积包含着定量的信息，但是只有借助于表面层结构模型才能揭示它的意义。设有一具有平滑表面的均匀固体，由χ到$\chi+d\chi$深度发射出的电子，其探测强度可写为下式[104]：

$$\frac{\partial I(E,\theta)}{\partial \chi}\cdot d\chi = F_0 \exp\left(\frac{-\chi}{l\cos\theta}\right)\left(\frac{\partial\sigma(E)}{\partial\Omega}\cdot\Omega\right)\left(\frac{n(\chi)a\,d\chi}{\sin\theta}\right)$$

$$\exp\left(\frac{-\chi}{\lambda(E)\sin\theta}\right)D(E) \qquad (8\text{-}19)$$

式中 $F_0\exp\left(\frac{-\chi}{l\cos\theta}\right)$——行程范围为$l$的$x$射线在低于自由表面之下的$\chi$处的通量；

$\left(\frac{\partial\sigma(E)}{\partial\Omega}\cdot\Omega\right)$——产生具有能量$E$电子的每个原子的微分横截面和立体角$\Omega$的乘积；

$\left(\frac{n(\chi)a\,d\chi}{\sin\theta}\right)$——微分元中的原子数；

$\exp\left(\frac{-\chi}{\lambda(E)\sin\theta}\right)$——非弹性散射平均自由程为$\lambda(E)$、能量为$E$的电子的逸出几率；

$D(E)$——对能量为E的电子的探测效率。

图8-7示意给出X射线源、试样、β谱仪入口狭缝之间的几何关系。由于$l \gg \lambda$，而且在XPS的取样范围内X射线仅微有衰减，所以X射线通量这一项常化为F_0。但是如若X射线是在掠射角方向射向表面，则其衰减可能相当可观，因而应当考虑其特有

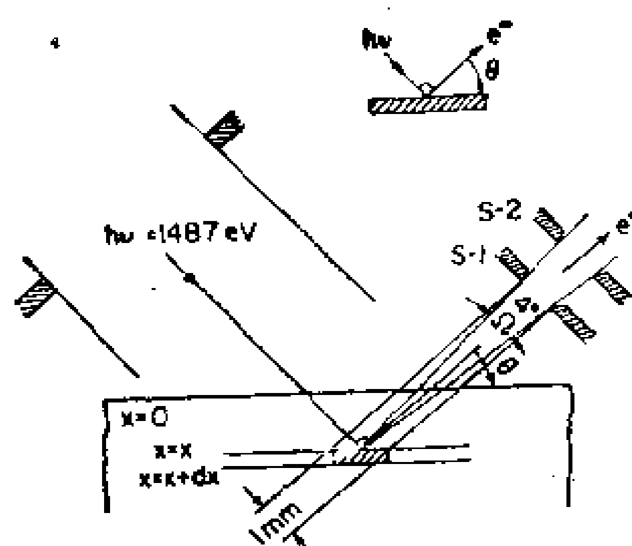


图 8-7 X射线激发角与电子发射方向的关系
（相对于试样水平面）

的反射和折射现象[105]。许多谱仪采用的X射线入射角的典型数值为45°，在此条件下入射X射线通量为一恒定值。方程（8-18）中的横截面项难于测量、只有依赖于计算，在这方面，Scofield[9]曾用Hartree-Slater计算法计算了他所研究的所有能级，而且他的这些计算结果与巳经发表的实验值得到了很好的关联[106]。对于内层能级来说，忽略角度对σ之间的依赖关系问题不大，但是对于价能级则必须考虑角度的影响[93,94]。方程（8-19）中微分体积元中的原子数一项，是深度为χ处的原子密度数$\eta(\chi)$和微分体积元的乘积。因为a是探测器狭缝面积，所以$a/\sin\theta$就是投射在试样上的面积。按照上述讨论、并把微分立体角和探测器狭缝的面积吸收到$D(E)$中去进行简化，则方程（9-19）变为：

$$\frac{\partial I(E,\theta)}{\partial \chi}d\chi = F_0\frac{\sigma(E)\eta(\chi)}{\sin\theta}\exp\left(\frac{-\chi}{\lambda(E)\sin\theta}\right)D(E)\cdot d\chi \tag{8-20}$$

假定$n(X)=n$，a为常数，由$X=0$到$X=\infty$积分此方程，可得：

$$I_\infty(E,\theta)=F_0\sigma(E)n\lambda(E)D(E) \qquad (8-21)$$

因为通常不直接测量F_0，σ以相对值列表，所以可将方程（8-21）再写为：

$$I_\infty(E,\theta)=\sigma(E)n\lambda(E)S(E,F_0) \qquad (8-22)$$

式中$S(E,F_0)$定义为对于给定X射线通量和电子动能条件下的谱仪常数，当$I_\infty(E,\theta)$与θ无关时，对于有限厚度为δ的薄膜，$I(E,\theta)$仍然保留着对θ的依赖关系，这可通过对方程（8-20）从$X=0$到$X=\delta$积分看出：

$$I_\delta(E,\theta)=F_0\sigma(E)n\lambda(E)D(E)[1-\exp(-\delta/(\lambda(E)\sin\theta))] \qquad (8-23)$$

当把这些方程与厚度δ的表层引起的信号衰减因子$e^{-\delta/(\lambda\sin\theta)}$结合起来，就可组合为一个层状结构模型，犹如表面富集合金的结构那样[109]。图8-7是根据这些方程设想的，如果对它加以仔细考察，就可看出低θ值时由于试样显露给β谱仪入口狭缝处的面积增大，因而接收到的表面电子强度也增大，但来自体相内的电子却由于$\delta/\sin$值大而受到压制。实验已经证明，在低θ下XPS的表面灵敏度可以获得显著提高[104,108]。除了箔状、晶体状以及其它平滑样品之外表面粗糙度会使解释复杂化，为了从一张谱图上把表面贡献从体相贡献中分离出来，利用无破坏性的角（度）关系方法是十分重要的。

若催化剂具有典型的粗粒状结构和多孔性，对它们进行定量分析特别困难。如像负载金属型催化剂这类型式的材料，进行定量时问题很多，包括有金属粒子大小的分布、粉末样的随机电子发射角和金属是否均匀地分布在全部孔结构之中等。例如烧结能引起对内层电子谱峰强度相反的作用。金属颗粒长大时，颗粒内原子的$e^{-x/\lambda}$因子变小，因而负载金属的谱峰强度

减小；但若金属颗粒继续长大到大于担体的平均孔径，则金属颗粒必然凝聚在担体粒子外表面，从而有利于XPS的观察。所以，Pd从沸石空腔迁移到空腔外形成金属晶粒，可以很容易地由Pd谱峰强度的增强而加以鉴定[111]。

Angevine等[112]也曾提出一个类似的模式，用于对负载型催化剂进行定量分析。他们的推理是：对于均匀分布的金属，在其单原子分散限内$I_{金属}/I_{担体}$正比于金属的极小面密度，即正比于单位担体中的金属原子数（N_A/S_{BET}，此处S_{BET}为总表面积，N_A为金属原子数）。若$I_{金属}/I_{担体}$比值高于N_A/S_{BET}的预测值，指示金属迁移到了外表面，其情况与上述Pd分子筛和小孔活性碳上的Rh[113]的现象相同；反过来，如果$I_{金属}/I_{担体}$比值低于根据N_A/S_{BET}的预测值，则表明要末是金属颗粒在担体小孔中生长，要末是金属可能沉积到了担体小孔之中，因而在担体颗粒外表面不易发现。这一模型对于Al_2O_3上负载Na和对于负载的Pt的均匀性与分散度的计算工作令人满意[112]。此外，利用这一模型研究$I_{金属}/I_{担体}$与金属负荷量（即N_A/S_{BTT}）之间的关系，对于考察负载金属颗粒子开始长大有着特别重要的意义。把这种研究方法用于多组分催化剂，有可能获得各个元素的不同分散度，因而获得各组分相离析的指示。

到此为止所讨论的定量分析之中，我们曾经设想从XPS谱中很容易得到内层谱峰的理想强度。大多数定量分析都以计算原子的光致发射横截面为基础，按这种计算给出的相对强度，是假定在实际谱上不存在振激、振离、多重分裂和非弹性损失过程的特征时给出的。依照这种看法，如果母峰面积的强度正比于总的光致发射几率当然很好，然而如果由于从一种样品到另外一种样品引起能量损失机制和振激过程的变化，那么母峰面积就不一定正比于总的光致发射几率。对此，如果在总峰面

积上积分全部损失结构和卫星结构，至少会部分克服这个问题。此外还有曲线拟合法和本底扣除法可以校正，它们的困难留待实验操作部分叙述。

尽管催化剂定量分析有其本身的缺陷，但大量实际应用证明还不失为成功方法。试样的相对峰面积随处理方式不同而变化的现象是十分重要的，它可以作为催化剂结构或化学在处理过程中发生变更的一个指示剂。而且即使在不可能作精确定量解释时，也不失为是一个表征催化剂的很有价值的手段。

8.3.12. 角度相关影响

前曾讨论过在掠射角方向上XPS表面灵敏度的几何增强效应，这个现象不仅很好地应用了平滑样品，就是对粉末样品应用也是有利的[114]。在XPS谱图上有另两类角度影响值得注意，分述于下。

第一类影响是衍射和沟道效应引起的。我们已经证明，对于一个无覆盖层的均匀而无限厚的样品，$I_x(E, \theta)$ 与θ无关；如果这个样品是一个单晶，由于它在一定的晶体方向上存在衍射现象和沟道效应，所以对从固体逸出的电子几率就有一个附加的角度影响[115]，当把因衍射/沟道效应现象引起的峰强度变化对θ作图时，可以证实表面层的序列，从而可用于结构分析[103,115]。

第二类影响是由在一定的表面上键的方向性引起的。这类效应与前述的紫外辐射、同步加速器辐射（这些辐射对键合电子最为灵敏）结合在一起，得到了广泛的应用。在XPS方面已有人把它用于探测了Cu单晶3d轨道的对称性[116]。

8.4. 实验仪器设备及操作方法

一般来说，在XPS实验当中要求在0.1eV的分辨范围内确

定谱峰的位置。为了获得最佳分辨率、从而很好地区分化学态，力求谱峰的线宽尽可能窄；为了得到高灵敏度，以满足研究表面物种的亚单层量的要求和缩短数据收集时间，必须要有在高信噪比下的高计数速率。而要达到这些实验性能的要求，就必须要有完美精确的仪器设备。花费8～15万美元可以从市场上买到若干种性能优良的成套商品仪器，某些常规制造的仪器还备有特殊附件。

本节拟讨论仪器设计的一般要求、数据的收集和处理、实验操作方法以及对策等。

8.4.1. **仪器**

如图8-1所示，X光电子能谱仪由四个主要部分构成，它们是X射线源、样品室、β谱仪或电子能量分析器、探测器。只需要再加上一个控制装置和数据处理单元，就可总成一台完整的仪器。

最简单的X射线源是一支常规X射线管，由阴极发出的电子被加速射向板极(阳极)。阴极常用钨丝制成。选择加速电压值约为激发阳极上1s电子的激发阈能的三倍，以便最大限度地产生阳极原子的1s空位。空位填充的过程就是X射线的发射过程。X射线辐射有几种特点是非常重要的，X射线能量低意味着来自试样的光致发射电子的动能低，因而对β谱仪的要求较低。首先要考虑的是X射线线宽。XPS谱上的谱峰线宽包括激发源的贡献、谱线所含电子能级的本征宽度、和因β谱仪的带宽造成的增宽。通常对线宽的最大贡献还是X射线本身。根据合理的能量要求，要达到最小的线宽，可选Al($K_{\alpha 1,2}$)和Mg($K_{\alpha 1,2}$)作为适宜阳极。这些元素的$\alpha_{1,2}$线分裂分辨不开，其宽度为1.0～0.6eV。虽然$K_{\alpha 1,2}$线是这些阳极的X射线发射谱的主峰，但因辐射不是单色的，$K_{\alpha 3,4}$线就出现在比$K_{\alpha 1,2}$线高

约10eV处，其强度约为$K_{\alpha1,2}$的10%；此外，这两种离散的谱峰留置在由电子于阳极基体中减速而引起的韧致辐射的宽阔背底上。

通过仅仅选用$K_{\alpha1,2}$谱峰的中部位实现X射线单色化。它可改善XPS谱上的线宽和信噪比，从而消除了$\alpha_{3,4}$线和近乎全部的韧致辐射。弯曲晶体单色器对于窄化谱线非常有效，可将Au($4f_{7/2}$)峰宽由1.1eV减低到0.4eV[117]。然而单色化也带来了另一个问题，就是X射线强度明显降低。因为改善分辨率带来某些强度（即谱峰的计数速率）损失是可以允许的，若通过多道探测器或高强度X射线源来补偿强度损失，则可提供最佳分辨率和基元灵敏度。应当注意的是，在各种研究中除对X射线破坏敏感的样品外，一般来说提高X射线强度是有利的；但是不能无限制地提高。增大X射线管的功率，相应地需要提高阳极上的热散逸，以免其熔化。特大功率的管子要用转动阳极（即转耙），这样可使由于电子碰撞而产生的热量传散到更大范围[118]。最后还应指出，因为XPS的谱线强度正比于X射线通量，所以通量的变化也会使定量工作复杂化，稳定电源和保持阳极清净都有助于维持恒定的通量。

如前所讨论，有时候采用各种不同能量的X射线有助于解释能谱。如铬或铜阳极分别提供5415eV和8048eV的高能X射线，但主要以得到的谱峰线宽较大和产生自旋—轨道分裂K_{α}线为代价。已经由锆（Zr）和钇（Y）得到了能量低、线宽好和强度合适的M-θ线[119,120]。同步加速器具有许多优点，但不易得到。

无论何种类型的谱仪，总是用一薄的Be窗或Al窗把X射线的辐射源区与试样区隔开。窗片的功用是阻止来自X射线管的电子进入样品和电子能量分析器区，并允许单独控制X射线管

的环境和清净度。试样放置在β谱仪的接受途径与X射线流的交叉处，当使用单色器时，这个位置正好处于罗兰聚焦圆上的一点。对金属试样来说，实验方面的约束极少；但就非金属而言，则要求放置样品区应当是无场的，从而能够自由地避免光束在样品表面上产生弯曲。放置样品时要特别小心，以避免或补偿样品荷电。荷电效应带来的结合能误差，通常是用在表面上蒸镀一薄而不连续的金膜来加以校正的。这个办法是假定金的小斑与表面呈电平衡状态，因而可用Au($4f_{7/2}$) 的谱线作为结合能的参比[21]。表面上污染的C(1s)峰同样也可使用，但对那些对烃类有反应性能的催化剂来说则是不妥当的。荷电补偿的办法通常最好是供给表面以非常低能量的电子，用来中和已有的正电荷[122a]。这种办法原则上是自调的，这是因为能量接近于零的电子淹没了整个取样区，因此试样表面上荷的正电荷会吸引它，而负电荷则排斥它。这一方法的工作效果一般良好，即使是对绝缘体的催化剂，效果也较好；但是需要仔细注意微小的荷电效应位移和表面上不同区域会有的不同的荷电情况。克服绝缘体荷电现象的方法有多种，一种是把它制成薄膜贴在金属制成的衬底上[38]，此法看来虽好，但在催化剂实际研究当中不易做到。其它较常用的、行之有效的方法是把催化剂粉末压到石墨小片中、或者把催化剂抛光到金属板上，或者把催化剂制成小薄片。荷电现象虽然有碍于XPS鉴定，但也有其优点的一面，在区别不同催化剂的时候，它的荷电量有时也会成为一种有价值的信息[122b]。

对试样区的其它实验要求是：做到预处理、清洁和使用方便。因为XPS基本上是一个表面技术，大多数实验的目的是制得一个所需化学状态的表面，然后对此表面进行实验研究。从理论上说，这需要具有原位预处理能力，以便在温度高达

900K、1大气压的氢气流下原位还原催化剂，或者在更高的温度下对单晶进行原位热处理。在XPS测量之前，预先进行气体吸附、硫化或催化反应的能力也是需要的。预处理之后必须保持清洁的环境，以免新制得的、具有非常活泼的反应表面被背景气氛所污染。多数场合下只有当使用隔离的预处理室时，才能使很低的测量压力（10^{-9}～10^{-10}torr）和完善精制的预处理能力相适应。找到的一个妥善解决办法是在试样的入口附近放一高效干燥箱，经过此干燥箱引入密封的、预处理过的试样[123]。此种操作方法对表面状态的测定虽留有误差，但非常有效[124]。

最后还应考虑的是有关更换样品和进行附加测量时样品的易变灵活性问题。研究单晶时常常是一个样品一次工作几天甚至几周，因此首先要考虑的是试样易于净化、预处理和进行附加性质的实验——诸如角度对XPS谱的影响、功函数、周期性、紫外光致发射和闪脱等。催化剂研究工作大体是为解决某一特定问题要评价许多不同的试样。因此，除具有优良的预处理性能外，还应当首先考虑当快速更换样品时其真空度下降极少。

对试样的光致发射电子很好地进行能量分析是X射线光电子能谱学发展的关键。为实现这一任务，各种磁场型和静电场型的仪器是颇有价值的。但广为流行的还是静电场型的仪器。球扇形或半球形静电能量分析器具有以下优点：来自平面试样的电子出射角固定不变，具有双聚焦系统（即具有高于或低于中心面的广阔接收角）和一个焦平面（在此情况下，具有和最佳能量E，不同的、其能量为ε的电子，和能量为E_0那些电子聚焦在不同的部位上[4,125]）。有限的狭缝宽度、接收角和所给能量分析器的几何结构决定着分析器的分辨率$\Delta E/E$。目前

$\Delta E/E=10^{-4}$的半球形能量分析器虽在使用，但制造它很困难。因为必须加工的大球半径（约35厘米）已接近其加工容限。生产一种$\Delta E/E=5\times10^{-3}$的分析器比较容易，它把电子能量减速到用于分析的约100eV。减速往往会引起电子束发散和强度损失[126]，但是，若把减速透镜和一中分辨的球扇形电子能量分析器结合起来，就会生产出一种性能优良的XPS用的β谱仪。

对谱仪的进一步改进，是把色散-补偿减速透镜和一X射线单色器结合、使其协调一致地动作。当X射线被单色器分光时，不同能量的X射线落在罗兰圈的不同位置上。这样，样品表面上的不同部位就会被能量稍有差异的射线所照射。色散-补偿透镜能估算出X射线能量的空间相依，并可把在相同位置上结合能相同的电子聚焦在焦平面上[117]。

在XPS中有用的其它各类色散型电子能量分析器还有球形[126]、筒镜形[127]、同轴磁线圈型[4]和外场磁线圈型[128]等。非色散静电型能量分析器也已使用，虽然它的高计数速率常常被其信噪比不及色散型分析器所抵销。在各种情况下，只有把杂散外场限制到最小时电子才会沿着分析器的场所诱导的轨道运动。为了实现这一目的，常采用μ-金属屏蔽杂散场，但在线圈内无场产生条件下也可使用 Helmboltz 线圈（即用离子泵等）。

不论是否使用减速技术，β谱仪的作用仅仅是通过具有一定能量的电子。获得通过的电子即被一多级电子倍增器或通道型电子倍增器记录下来。当计数速率非常高时，可以使用速率计和模拟记录系统，但更为精确而通用的计数方式则是直读电子计数。经过放大和甄别噪声后，对应于被检测电子的脉冲数被记录在一多道分析器（MCA）或小型计算机中，存贮器通道随分析能量的变化而同步变化，因此数据存贮单元就把预置停

顿时间内的计数作为电子动能函数存贮起来。

为了利用球扇形分析器的焦平面特点，使用通道板探测器来加速数据的收集，其原理是这种探测器能同时对若干个相邻间隔的能量进行计数[131]。为了严格分选出能量/位置关系，上述色散-补偿透镜就需要这种探测器。因为有许多可用的通道、并须传递大量的信息，所以记录这些通道板的输出可能是一个问题。商品仪器上采用的解决办法，是把来自通道板的电子加速飞向荧光屏，并用一光导摄象扫描器读出视频荧光屏的显示。

控制器和数据存贮装置是完成谱仪程序设计的单元。前已讲过，典型的存贮器必须保证通过记忆的各步与能量扫描的各步匹配。高压运算放大器为能量扫描，供给减速电压或偏压，它通过一个和记忆扫描匹配的定时模拟信号进行运转，但是扫描的数字控制（接下去便是数模转换）更为可靠。数字控制也可采用能量扫描序列、使信息容量优化。进行XPS实验中的问题之一是谱图中需要研究的感兴趣的区域很多，使收集数据的时间过长，以致只能选择有关的区域进行分析。此外，鉴于X射线通量可能有些漂移，或者试样清净度有变化，因此在定量分析工作中，最好是同时收集若干个谱峰的数据。换言之，与其累积Si(2p)峰的全谱后再移动到Pt(4f)峰、莫如以断开的斜坡能量扫描方式使在每次扫掠时先扫描Si(2p)、尔后就扫描Pt(4f)。因此，强度上的长时期漂移，等同的影响两区域的数据，因而抵销了强度比中的影响。为此应用，已专门设计了一种数字小型旋钮开关控制的五段斜波发生器[132]。多数计算机的控制器附有相应操作的软件。

为了改善测量结合能的置信度，严格遵循定时校正电子能标（即能量标度）是十分重要的。清净金箔或金膜的Au(4f)

结合能＝83.8eV[133]，为我们提供了一个方便的检验点。用数字电压表或通过已知其结合能的其它谱峰，则可检验能（量）标（度）的线性关系。反过来，在XPS谱中一个已经确知其费米边的金属（例如Pd），也可以很容易地提供一个零结合能的校正点。

若一能谱已经得到可靠的计数率和能标，接下去就是求出该谱峰的强度和结合能。如果在平滑背底上的谱线峰形为对称单峰，完成此项任务非常简单。但实际上，背底难得平滑，谱峰也常交叠一起而又不对称。因此，在这种情况下采用分辨增强法或曲线拟合法可以改善谱参数的计算。增强分辨法的范围可以从数据平滑化到自然线形或谱仪响应函数的去卷积[134]。响应函数研究当中，窄谱峰可用于确定谱仪响应，而此响应函数则可通过傅立叶变换法从宽而交叠的谱峰中去卷积得出[134-136]。这种技术对确定所给包络下的谱峰数和谱峰的位置是很有效的。然而对于强度计算和很不对称的谱峰来说，则需把注意力集中到背底的校正和峰形上去。

图8-8描述了某些特征峰形。虽然常假定点1和点2之间的背底是线性的，但这类校正工作除方便之外，并不那么容易通能证明它又是合理的。尤其对于图8-8(c)谱更不成功。反过来可以认为，由于光电子非弹性散射产生背底、所以在每一通道上光电子产生一个正比于其强度的高结合能背底[137,138]。然而，Wertheim和Hüfner[139]曾发现：对于金属来说，出现电子—空穴对的振激处可能会有拖向高结合能的长而不对称的拖尾峰出现，但是通过拟合平滑背底和不对称峰仍可得到很好的结果。然而就拟合处理方法来说，目前还没有不看对象永存不变的一个指南法则。金属出现不对称谱峰的现象相当普遍并应加以校正，但对图8-8的(b)谱和(d)谱则需加外校正背底。我们

还应当将明显地与源光电子峰联系的各卫星峰的强度都考虑进去，所以不同的拟合方法会给出相当不同的定量分析结果[139]。实际经验使我们体会到，当所选样品的体相化学计量和表面化学计量差被缩小到最小时，一般说拟合法的置信度最好。

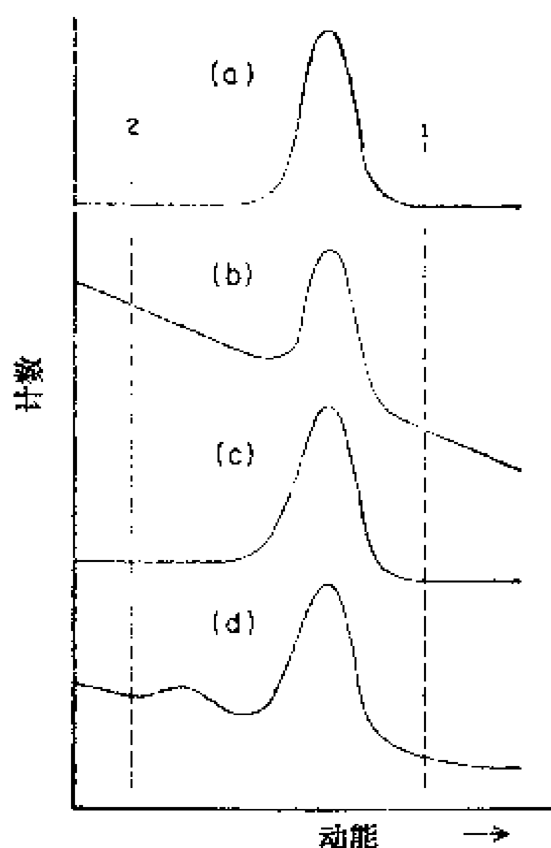


图 8-8 典型的XPS谱峰形

8.4.2. 实验对策

有关ESCA研究催化剂的实验，目的在于探求各种催化剂组分的化学态、表面浓度、以及由预处理引起的这些性质的变化。由于测量与解释化学位移和峰强度方面存在着误差，这就给我们提出一个必须要为绝对成功地达到上述目标而努力的任务。尽管达到绝对成功远未做到，但在实际工作中，尤其是应用研究方面，通过努力实现中等程度的成功是可能的。催化剂的制备过程或处理过程都会引起能谱的变化。对此，即使不能做到完善解释，但通过把XPS变化与催化活性和选择性的关联，也会为选择达到最佳催化行为应进行的进一步实验提供有力的指导。特殊的体系能提出各种特殊的问题，需个别对待。现将一些通用指南和注释罗列如下。

（1） 制样

粉末样品可和碳混合压成薄片、或在金属上抛光。用几种方法审试荷电效应是否减到最少。由于取样深度很浅，分析到的仅是一小片未被压碎的催化剂的外表层，并通过剖视这一小片可以揭示该粒片上的组分分布。如果组分均匀地分布在整个担体表面上的话，那么挤压的粉末样品应当不会改变其各谱峰的相对强度。

（2） 预处理

如果暴露在空气中会对所求结果产生相反影响，则需原位处理。显然，如像还原度、硫化度或化学吸附的结果等诸类问题，只有在原位处理时才能完成。至少可以从非原位处理的和暴露到空气中的样品、或者在惰性气氛下转移到谱仪中的样品所取得的信息中，找到有关催化剂老化、烧结、中毒、杂质量以及近似组成等问题的部分答案。比如，用这类研究就很可以为在不同批好、坏催化剂之间找出差异而提供线索。

（3） 化学态

即使不存在荷电效应，基于化学位移判定化学态的课题也包括许多因素。催化研究当中，不应当用由块体状化合物得到的峰位校正去处理没有经过试验的样品或进行演绎工作。如果负载相的颗粒很小，则晶格和另外原子弛豫这二者对位移的贡献就会被负载颗粒与担体的耦合所变更。前述基体效应的俄歇参数和氩离子注入法可能有助于核定位移解释。寻找催化剂化学差异时，应当仔细检验峰位及线（峰）形。上面讨论过的分裂发生过程和不对称性发生过程都不影响低结合能一侧的谱峰，因此即使在XPS谱峰的边侧有极小的凸起，也标示着含有额外的化学状态。对卫星伴峰的形状和强度也应检查其变化。因为化学位移的范围很小，对于不同的化学状态得到非常相似

的能谱图是颇为寻常的。因此对化学差异不仅应检查单个能谱，而且也应当通过比较不同样品的反应活性加以探求。比如，将催化剂样品暴露于小量的O_2、N_2O、或NO中观察优先氧化的某一化学态等等。

（4）结构和组成

分析峰强度有可能为催化剂研究增添有价值的信息。显而易见，在峰面积中应当包括卫星伴峰结构。为了使不同内层能级峰的面积比之间能达到充分一致，需要选择背底修正。如若怀疑分布不均匀，可将粉末再加仔细研磨后重新检验其强度。当选用合适的谱峰时，允许动能对平均自由程的依赖关系随分析深度变化。角度对相对强度的影响也可指示表面偏析。如果对强度详加分析，会看到强度分析结果因它对结构模型的依赖性而变得十分复杂，但是如果粗略计算强度，则可说明与预计的化学计量有无偏差。

8.5. 应　　用

尽管XPS是一门较新的技术，但有关这项技术本身及其表面应用的文章却非常丰富。本节所选的代表性例子着重于催化研究，但也兼顾新表面相、合金表面、以及在特定表面上吸附的结果。叙述将依照块体材料表面、负载催化剂、吸附研究的顺序逐次进行。

8.5.1. 块体材料

从Gibbs时代起，人们就已经知道固体的表面不仅在化学态方面、而且在组成方面都和它的体相不同，有关表面的这种不定性成为产生XPS校正用标样的一个主要问题，但同时也是吸引催化化学兴趣的一个重要来源。Kim和Winograd对NiO和RuO_2[141,142]的研究工作清楚地证明：XPS具有揭示表面相特

殊化学行为的可能性。他们用Ar^+净化过的Ru粉暴露在O_2中进行XPS实验，由所得结果指出：金属钌的$E(Ru3d_{5/2})=280.0$ eV，RuO的$E(O_{1s})=529.9$eV，$RuO_{吸收}$的$E(O_{1s})=531.5$eV。若规定不连续的金覆盖层的$Au(4f_{7/2})=284$eV，并以它校正其它所测结合能时，测得的许多过渡金属氧化物O_{1s}的典型结合能值都在529～530eV；过渡金属—氧体系的$O_{吸附}$的O_{1s}结合能较高也是典型的。不同温度下RuO_2粉的XPS能谱示于图8-9，现在分析谱图如下：谱8-9(a)类似单晶RuO_2，Ru(3d)峰结合能略高于RuO_2并呈两种不同$O_{(1s)}$态。将RuO_4沉积在稳定的Au膜上进行实验表明，图8-9上附加的$E(Ru3d_{5/2})=282.5$eV峰不是RuO_4，而应归属于RuO_3。由RuO_2和RuO_3峰强度比可以看出RuO_3的存在量大于单层，所以可以认为RuO_3是一个独立的表面相。高温实验表明，即使是在250℃、有相当量氧减少并有金属钌形成的情况下，RuO_2和RuO_3的比依然大体上维持不变；RuO_2经O_2^+轰击，使得指赋为RuO_3峰的结合能值增高为$E(O_{1s})=530.7$eV；但是，通过RuO_2水合物和Ru的碱式碳酸盐进行"应试"，选择试验的结果表明这些化合物与RuO_3峰无关。

NiO的实验研究[14]表现的十分复杂，这是由于Ni(2p)谱峰有丰富的多重分裂和振激结构造成的。但是根据$Ni(2p_{3/2})$和$O_{(1s)}$的结合能，观察到存在有严重缺陷结构的Ni_2O_3。这个缺陷相在高温下不稳定，但在－80℃下用O_2^+轰击Ni的结果，却发现其强度达到最大，改用氩离子轰击氧化的Ni，又优先除去Ni_2O_3，由此可见Ni_2O_3是在表面形成的。从这些结果以及Ru和其它体系的研究结果来看，可以着重指出这样一点，即尽管是细致的体相表征也难以担保它能反映出表面的化学态。如果在一定的反应环境下能生成缺陷相、而且生成的缺陷相又具有一定的催化意义，那末对其进一步加以研究就十分必要了。

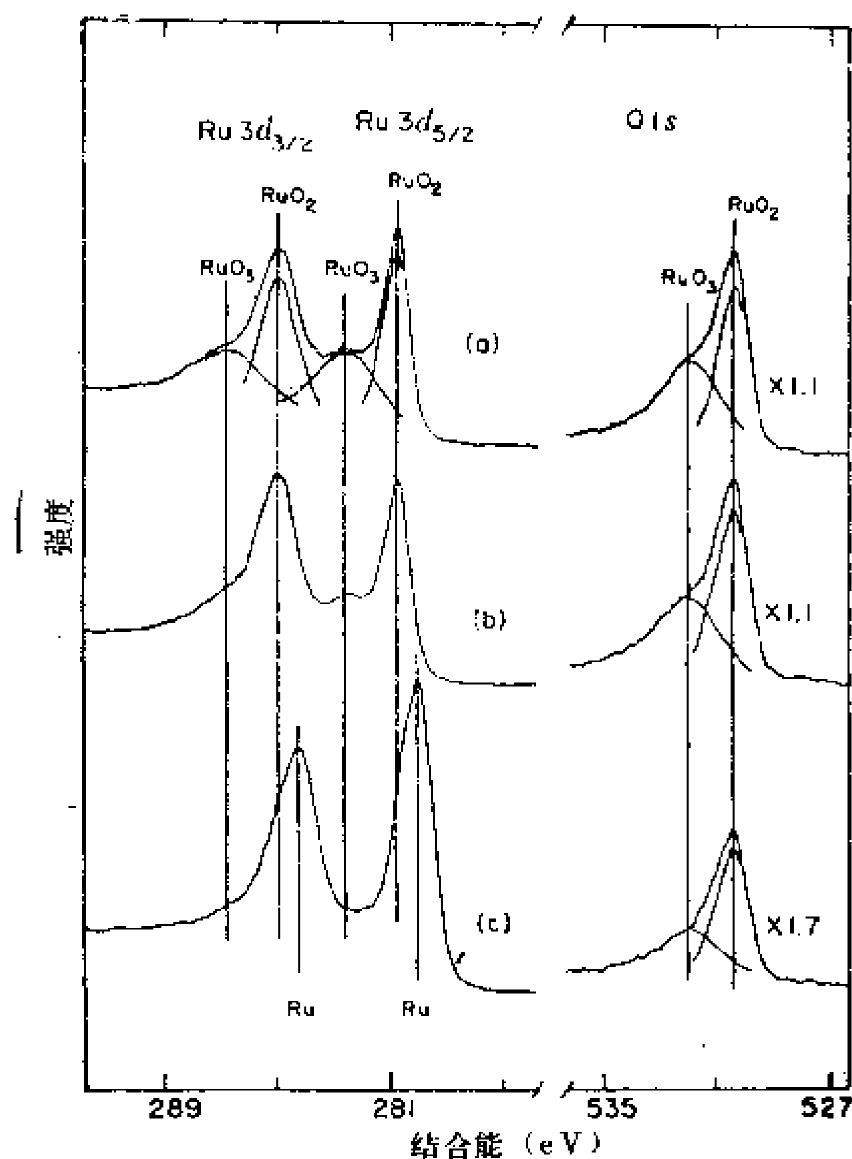


图 8-9 "RuO_2"随温度变化的XPS图[142]

(a)—室温；(b)—180℃；(c)—230℃

XPS能够记录除氢以外所有表面组分，这是它作为表面研究的一个有力手段的特点。用此技术在这方面的特点来详细揭示表面化学行为的清楚例证是合金表面的氧化应答研究。Winograd[143]对镍铬合金进行了研究，他的工作十分清楚地说

明氧和Cr呈选择性的化学作用，而Ni仍然呈还原态。Cr_2O_3的生成自由能低于NiO的生成自由能是Cr产生选择氧化及随后在表面上富集的原因。X光电子能谱的数据证明原来含Ni65%、Cr35%，氧化后变成为含Ni50%、Cr50%。他们还发现当把Al蒸镀在氧化了的镍铬合金表面上、出现有相当量的铬还原为金属时形成了一个Al_2O_3覆盖层，这些实验现象和表面区自由能降低的结果相一致。有人用XPS研究抗腐蚀的无定形铁合金，试样用合金样品的摩尔组成为10%Cr、13%P、7%C[144]，实验结果同样表明存在Cr的选择氧化。有关XPS研究混合金属表面的其它工作，包括在深度氧化的CuNi合金上温度与表面富集的关系[145]、一系列过渡金属硼化物中过渡金属与硼的相对氧化度[146]等等。

研究多阳离子氧化物催化剂时组分分析是颇为有用的。对$Me^{II}_{8}Me^{III}_{4}BiMo_{12}O_x$体系的研究表明，表面上只含有Bi、Mo、O，因而设想加入体系的其它阳离子仅存在于催化剂颗粒的内层[117,148]；但是单对铁钼酸铋的研究结果[149]指出，表面是一个三元氧化物。预处理对表面化学和表面组成具有强烈影响的现象，在Grzybowska等[150]对有关钼酸铋的研究工作作了很好的汇集。在所搜集的文献中，有关的作者证明：由Bi、Mo、O内层能级光电子能谱图可看到，充分氧化了的Bi_2O_3、MoO_3、Bi_2MoO_6、$Bi_2Mo_2O_9$和$Bi_2(MoO_4)_3$表面上区分不出结晶格点的差别，然而在470℃对钼酸铋脱气，则引起部分Mo^{6+}还原为一种指赋是Mo^{4+}的状态。当把以上这些样品在温度达470℃时暴露于H_2中，首先会看到Mo^{6+}被还原为Mo^{4+}而Bi峰却不变。经1小时还原后，看到Mo^{4+}量继续增加、同时Bi也有一半呈金属态，甚至体系的Mo/Bi比也大为增大。或许更为有趣的是在一反应混合介质中（C_3H_6:O_2:N_2=24:21:55Vol. %）对钼酸铋

在440℃预处理1小时后的实验现象，发现当丙烯和氧共存时，表面仍保持原来的（充分被氧化的）化学计量，而且在532.4eV处出现一个新的$O_{(1s)}$峰，这说明存在着一种强吸附的氧化的烃物种。

对多组分氧化物和合金的研究，半定量分析已足以揭示它们在表面的相对富集情况。至于对这些表面作详细定量分析的有关方法，在前已引证过的Bouwman和Biloen的工作中[107]作了充分地说明。下面讨论铂锡合金的问题。对照原位断裂合金杆的AES谱[151,152]已对金属间化合物PtSn和Pt_3Sn的俄歇电子分析结果作了校正，其实验数据是：当550℃、1大气压H_2条件下长时间对PtSn和Pt_3Sn还原，发现在AES取样深度内测算的平均组成为$Pt_{0.55}Sn$和$Pt_{1.50}Sn$，表明样品还原后引起Sn的表面富集。用XPS对同样预处理过的粉末样品进行研究，结果以Wagner[153]的元素灵敏度数据归一处理后，得到平均表面层组成为$Pt_{0.87}Sn$和$Pt_{2.15}Sn$。对于所得的这一XPS分析结果最好进行原位校正，但是鉴于此结果与表面Sn浓度增高和低层Sn浓度衰减都相一致，所以采用比俄歇电子逸出深度长的X射线光电子进行分析也是可行的。按照Sn的富集随深度而指数式下降的关系对数据加以处理，所得数据和实际结果吻合性较差，表现出仅仅双层模型才能吻合数据。由于校准方法、覆盖在XPS样品上的碳层、以及估算平均自由程等诸方面的误差的积累结果，造成所测层厚度的值具有相当大的误差。但是尽管如此，依然可以得出这样的结论：在距这些金属间化合物表面约为λ的范围内存在着富集层和衰减层，这对于催化剂表面的表征无疑是一种颇为有用的情报。

8.5.2. 负载催化剂

XPS对认识负载催化剂化学的早期贡献就涉及到担体作

层、担体对催化剂表面上的金属原子或离子的化学影响。Biloen和Pott[154]对WO_3、SiO_2与Al_2O_3上负载W的还原研究清楚地展示了这种担体效应。在一定温度、H_2气流下预还原样品2小时、不经暴露空气直接将样品导入谱仪。催化剂样品一种是钨酸铵溶液浸渍法制备得到的13wt%/γ-Al_2O_3，另一种是用同样方法制得的硅胶负载的催化剂，两种样品在120℃干燥、并在550℃空气中焙烧，X射线衍射测试结果对SiO_2负载钨的催化剂显示出WO_3衍射花样，而Al_2O_3负载钨的催化剂却不显示WO_3线条。WO_3粉末在H_2中，随温度提高引起还原度提高。W(4f)结合能值表明在550℃表面层WO_3被完全还原为金属钨。图8-10反映了负载催化剂的行为显著不同。谱图说明，除了在550℃因暴露H_2中2小时的轻微影响引起谱线略有变窄外、Al_2O_3上的钨以W^{6+}形式存在。由于金属钨峰$W(4f_{7/2})=31.8$eV未出现，所以Al_2O_3上不存在金属钨W。SiO_2上钨同样表现出抗还原性，但W(4f)谱的包络形状和34eV处的强度指出，SiO_2上存在有W^{6+}和低氧化态的钨，而且此低氧化态钨很可能是正四价钨。综上分析，可见负载的钨具有和体相WO_3完全不同的还原性，而且Al_2O_3和SiO_2能够稳定不同氧化态的钨。

Cimino和DeAngelis[155]发表了类似的有关Al_2O_3和SiO_2上载Mo的研究结果，他们发现除和载W的类似性外，SiO_2上的钼可能有部分被还原为金属态；另外，Al_2O_3负载的六羰基钼的X光电子能谱实验研究也指出了担体对钼的影响[156]。

X光电子能谱对SiO_2载Cr的分析结果证明，在焙烧过程中Cr^{6+}被预期地还原为Cr^{3+}[157,158]。但是更为引人注目的结果是分散度的变化，$I(Cr2p_{3/2})/I(Si2p)$与焙烧温度关系曲线约在400℃时急剧下跌[157]。X射线衍射证实Cr_2O_3晶粒生长是加热焙烧的结果。当Cr的负载量下降时，在略高些的温度下出

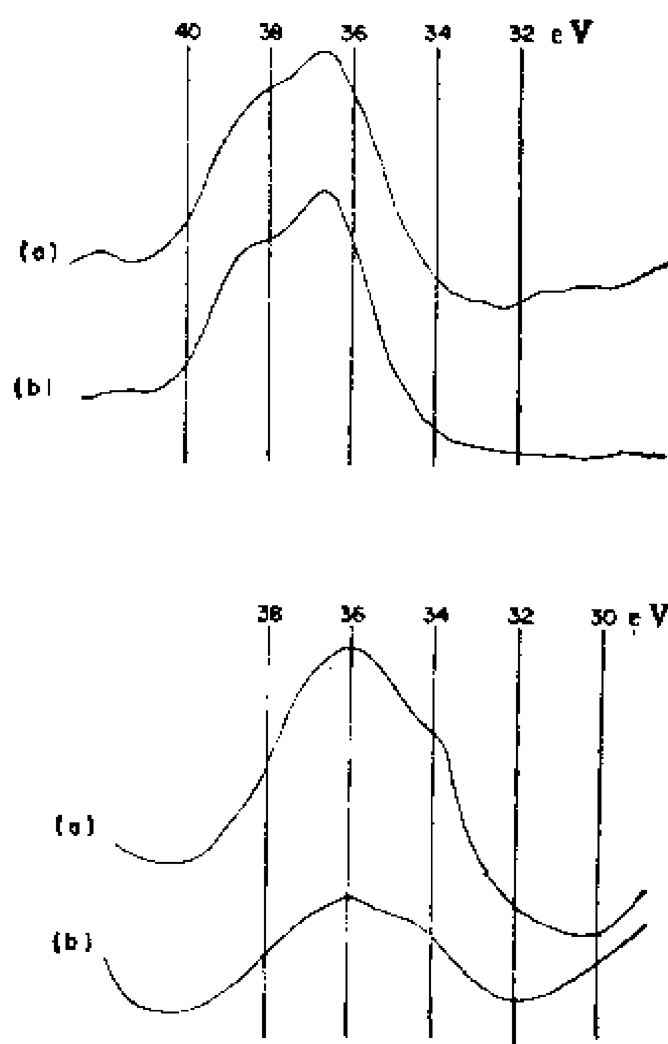


图 8-10 W/r-Al_2O_3和W/SiO_2还原前后W的XPS[144]

上图：(a)—空气中、550℃焙烧W/r-Al_2O_3 2小时；

(b)—1bar H_2中、550℃还原W/r-Al_2O_3 2小时；

下图：(a)—空气中、650℃焙烧W/SiO_2 2小时；

(b)—1bar H_2中、550℃还原W/SiO_2 2小时

现烧结，对于此种实验现象可解释为是担体对颗粒生长的阻抑作用。此外，由XPS和其它手段得到的Cr^{6+}和Cr^{3+}的相对含量比也可提供作为进一步分析两相的相对颗粒大小。Best 研究

单一Cr/SiO_2时看到一个奇特的现象[158]：$I(Cr2p_{3/2})/I(Si2p)$强度比的上升出现在500℃附近的一个仅20℃宽窄的温度带上，而且这一效应受到催化剂制备过程以及焙烧温度的支配。但Cr负载量在5～15wt%范围内时在550℃时强度比的上升消失。将经过500℃焙烧过的样品在空气中重新加热到300℃，并在此温度下继续加热4小时，也引起强度比衰减。对此经X射线衍射分析指出：强度比上升和α-Cr_2O_3的结晶有关。XPS谱上530.7eV处出现的新O(1s)峰强有力地支持了这一结论。对以上结果尚未作出结构解释。但可能涉及到薄层状α-Cr_2O_3的生长或结晶过程中Cr迁移到SiO_2粉末的外表面。除以上结果外，还得到一个甚为有趣的结果，就是高强度比的状态对CO还原特别敏感，还原后的$Cr(2p_{3/2})$结合能相应于Cr^{2+}[153]。

当把另外的组分加到负载的氧化物催化剂体系中时，XPS示差分析的能力显得愈益重要。其中涉及加氢脱硫催化剂(HDS)的文章数量很多[155,159~167]，难以详细讨论其全部结果，这里仅就有关Co-Mo/Al_2O_3体系的一些无争议的结果作一扼要的介绍。钼在新鲜催化剂中以Mo^{6+}状态存在、H_2中还原不会使氧化态低于Mo^{4+}，还原和硫化生成MoS_2，虽然不排除会有某些含氧硫代阴离子存在[167]。并非所有的Mo都能硫化，即使在原位反应下也是如此，而且如要形成硫化物，必须要还原。对还原后的催化剂，详细剖析它们的Mo峰可以看到主要是Mo^{5+}，因而突出了Mo^{5+}的重要性[166]。一般说来，因为担体作用有可能对化学位移的解释复杂化，而且表面化学环境的贡献也会宽化XPS谱峰，所以对负载催化剂的谱峰指赋必须小心慎慎。Patterson[168]等在他们的工作中为了取得一致的实验结果，曾经仔细地跟踪光电子能谱随时间的演变过程，观察化学影响的可逆性、并且监视其若干谱峰。他们为了解释XPS

数据而提出的模型，与Hall和Lojacono[168]对Mo/Al_2O_3体系单独研究的结果非常吻合。关于钴的行为，对HDS催化剂钴峰的解释一直没有得到仔细证实。有人提到形成的铝酸钴在H_2/H_2S处理条件下生成一种低结合能的钴物质[164a]，最近Brinen和Armstrong提出了有力的XPS证据，证明后者是金属钴[164b]。Cimino和DeAnglis则明确提出催化剂氧化形在其表面上不含有大颗粒的$CoMoO_4$[156]。

XPS对于负载的Mo、W、Cr所提供的研究结果，化学异差很大。部分原因是氧化物基体中可能掺合有这些金属的范围很宽的氧化态。因此可以预言，被负载的金属颗粒所涉及的化学态范围较窄。尽管如此，依然得到了各种各样的有意义的XPS结果。因为碳的导电性相对说较好、荷电效应最小，因此我们首先讨论碳载金属的问题。在一系列Rh/C催化剂的文章中，第一篇是Brinen和Melera[169]的工作，他们认为，经过还原以后又暴露于空气的Rh/C催化剂上存在两种状态的Rh：低结合能值$E(Rh\ 3d_{5/2})=307.1eV$与金属Rh得到的结合能值非常吻合；在308.4eV处的高结合能接近于Rh_2O_3的峰，因而可以认为是氧化铑。把一系列催化剂的XPS谱与其加氢活性加以比较，发现铑氧化物的含量高，对应的催化剂的活性也高。根据活性表面的化学很难解释这个结果，但关联关系为进一步催化实验研究提供了线索。在更加仔细地控制环境的条件下，对这一Rh/C体系进行了另外的实验研究。说明原位还原、烧结、以及Rh的XPS强度与X射线宽化法测得Rh金属颗粒大小有一定关系[7]（见图8-2）。1大气压H_2、75℃、30min处理的结果，Rh基本上完全被还原，但也引起一些烧结。按Angevine[112]所述XPS强度比的方法进行定量分析，表明铑在碳表面上的分布远不是均匀的，而且对Rh粒子有用的碳表面积低达整个担体

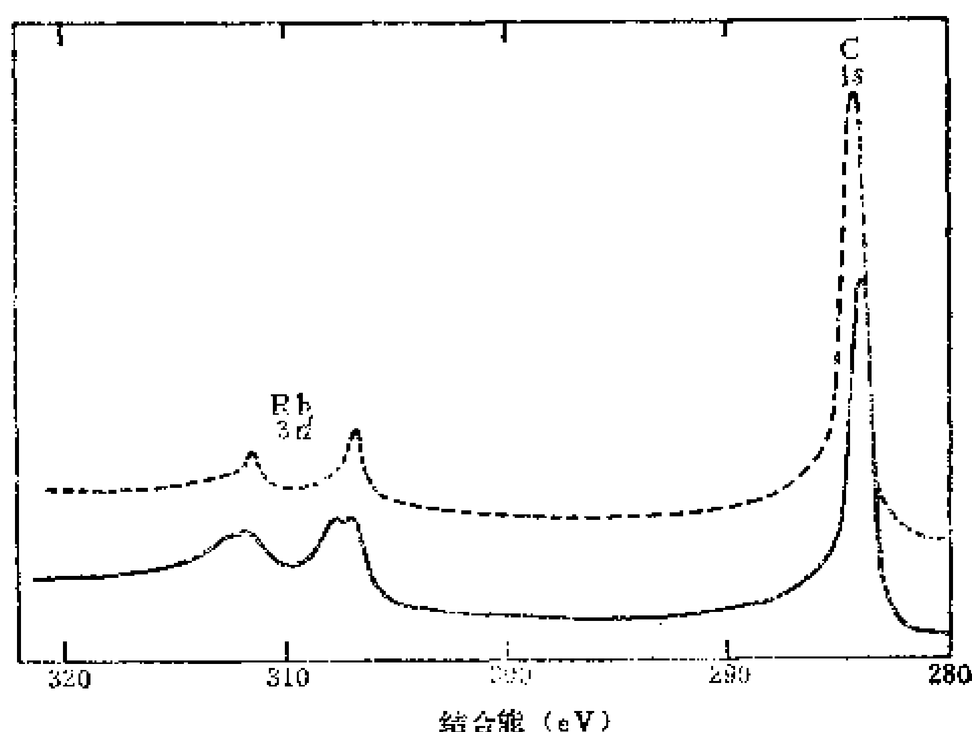


图 8-11 新鲜(—)和烧结（···）Rh/C催化剂的Rh(3*d*)和C(1*s*)XPS谱[7]

表面积的10%以下。兹将这一工作部分结果绘于图8-11。新鲜剂和烧结剂都经还原，但分析前暴露于空气，二者含 Rh 量都为12%Rh。Rh(3*d*)/C(1*s*)强度比的下降是预期 Rh 颗粒要长大的结果。令人吃惊的是在大到23.5nm的大颗粒上没有氧化铑。这种大颗粒Rh的特性和块体Rh一样，显示出由氧吸附引起的基底位移可以忽略不计，而新鲜催化剂上的<4nm 的Rh颗粒，其行为却象深度氧化的Rh_2O_3那样。这些有关颗粒大小与可氧化性能的依赖关系的研究试验有可能为负载金属颗粒大小分类提供一个XPS测定的方法，而且有助于深入了解高分散状态下的金属化学变化。

Norton 等[170]已详细研究过控制氧吸附对碳载 Pt和碳载PtAu的内层能级光电子能谱的影响，从催化剂暴露于10^{10}La-

ngmuir(1L＝10^{-6}torr-sec）后测得的能谱中减去完全还原催化剂的能谱，便产生出一个指示吸附影响的示差谱。有－20wt%Pt/C催化剂，在295K吸附O_2后，Pt(4f）强度减低了5%，但并未引起峰形和峰位置的变化，在520～570K暴露O_2后，Pt(4f)强度再次下降，而且还产生了一个小的向高结合能方向位移了2eV的Pt(4$f_{7/2,5/2}$)双峰。虽然就520～570K暴露于O_2后峰强度的减低量和峰位移的大小来说，Pt/C低于Pt(100)晶面样品，但与Rh/C的结果一样，Pt/C行为也和其体相Pt相似。对此可认为是在那样高负载量下，铂呈大颗粒状。至于Pt(100)和Pt/C两结果间矛盾的原因直至现在尚未弄清。但是值得注意的是，常常存在一个金属颗粒大小适宜的区域，在此区域内半球膜比平板膜能更有效屏蔽基体的影响。这是因为来自靠近球体边缘的电子其通过膜的路程肯定较长。

对于载PtAu的催化剂，O_2吸附以类似上述的方式影响Pt，虽然O_2对Au/C无影响，但对PtAu/C却产生一朝向低结合能位移的Au(4$f_{7/2,5/2}$）小双峰。对位移方向的解释不够成熟，但是它的存在可被认为Pt对Au化学有强烈的影响，由于Au和Pt的接近因而形成合金。这是一个tantilizing结果，特别是鉴于对负载合金型催化剂的兴趣正在增长。然而应当强调的是，这些吸附效应都是在一清净、超高真空系统中原位处理下通过使用高信噪比，由仪器收集到的数据制得示差图达到的。

其它负载金属催化剂的工作，包括考察Pt/Al_2O_3[171,172]的成因、性质和研究Ir在各种担体上的化学态[173~175]。由于Pt(4f)峰和Al(2p)峰交盖和铂的有关数据须由Pt($3d_{5/2}$）的弱峰获得，所以Pt/Al_2O_3工作特别引人注意。从负载Ir的各方面工作中，我们特别注意到了Ir电子结合能因担体的不同而发生的变化。担体位移源于各种原因，其中包括荷电效应，而Kim和

Winograd的工作可能对理解这一现象尤为重要。在他们的工作中，用Ar^+轰击法减小蒸镀在SiO_2上的一薄层金膜厚度，图8-12表示Au(4*f*)峰与有效膜厚度间的关系。厚膜给出的Au(4*f*)结合能与金属Au的结合能相等。相应于Au覆盖度为亚单层的最薄膜（有一些Au大概是嵌入了SiO_2）具有向高结合能方向位移1.1eV的Au(4*f*)结合能。正如早先提到的，假如把这一数值与注Ar到SiO_2中的数值加以比较的话，就可认为是基体效应。其中的原因大概主要是由于基体SiO_2的作用，与基体Au相比可使负载Au的另外原子弛豫降低。当负载的金属颗粒很小时，催化剂的这种位移的起因十分突出，假如金属族有足够的原子构成体相晶带结构，则不管担体是否作用、这时另外原子弛豫基本上应当归属于金属。对于块体金属 弛豫引起的结合能变化[176]也已得到注意，例如对Pt基底上亚单层量的Ag和Cu的研究。

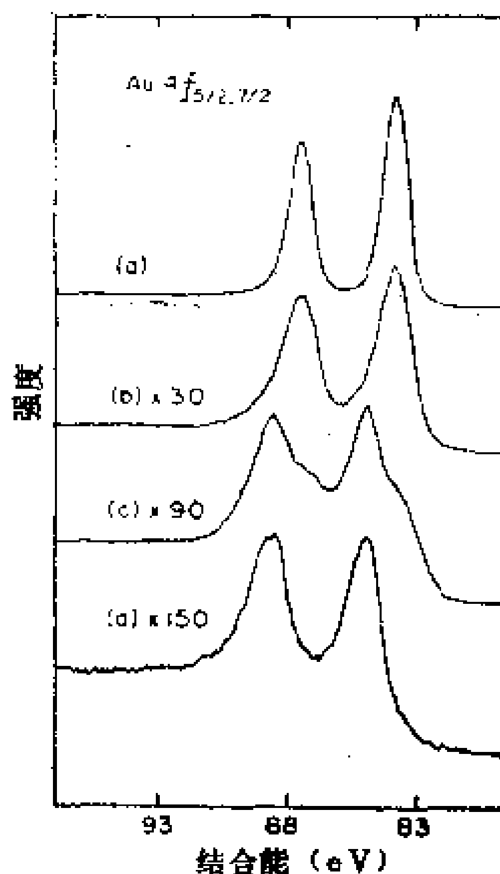


图 8-12 SiO_2上Au膜的XPS谱图
(计算的膜厚度分别为0.43、0.1、0.06、0.02nm)

金属簇催化的一个特别重要的问题是形成一个真正的金属

簇团到底需要多少个原子。Mason和Baetzold[177] 报告了有关碳载的银簇研究工作，其结果以银价电子的XPS谱与其在碳上负荷量的关系形式表示。数据示于图8-13。

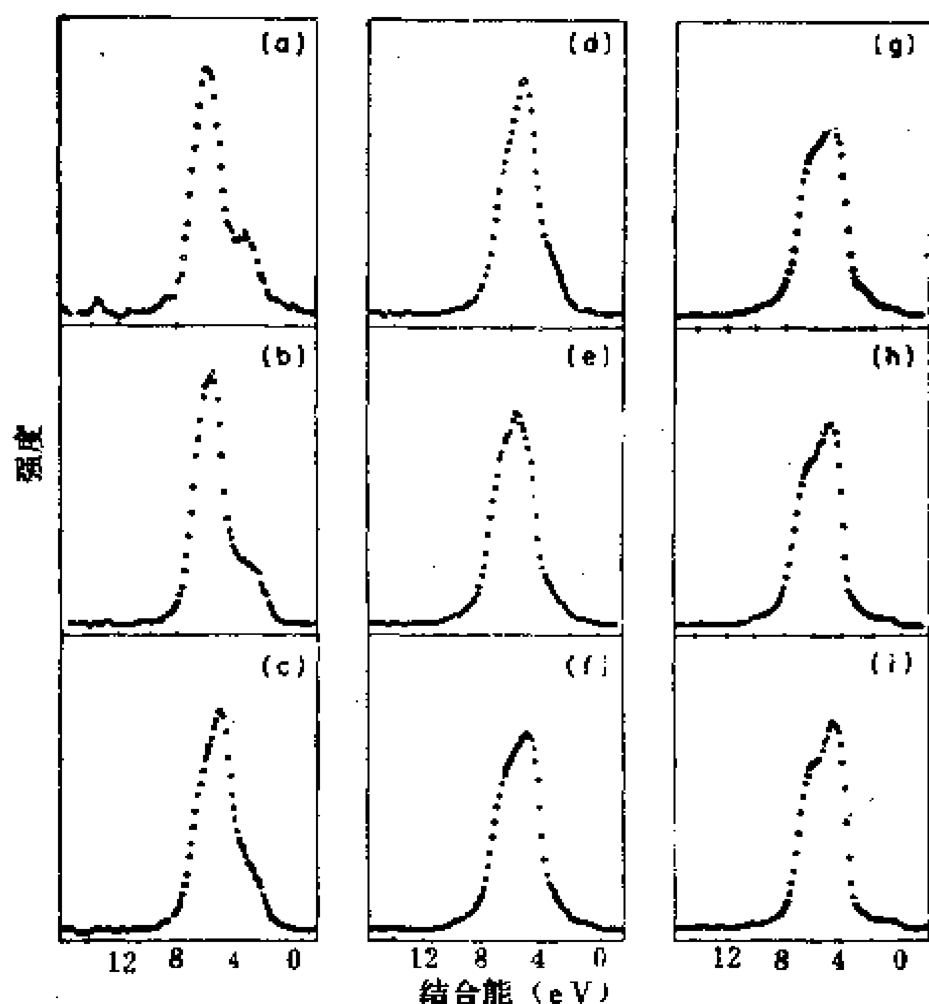


图 8-13 扣除碳担体背底和非弹性散射拖尾后的银核XPS谱[177]
银的覆盖层（以原子/厘米^{2}表示）为：
(a)—5×10^{13}；(b)—2.18×10^{14}；(c)—3.75×10^{14}；(d)—7.5×10^{14}；
(e)—1.5×10^{15}；(f)—2.5×10^{15}；(g)—5×10^{15}；(h)—1×10^{16}；
(i)—4×10^{15}

由图清楚地显示出Ag(4*d*)能级的变化。对碳表面上 银 的核晶

化速度和生长速度进行了计算，由计算结果可以认为图8-13(a)—(c)的谱相应于Ag的原子和Ag的二聚原子。因此认为在约6eV处的大而窄峰属于单原子分散的Ag。用CNDO法对Ag-C簇团进行计算的结果表明，在约4eV处的肩峰可能是由于Ag—C作用造成的，但不能认为这是准确指赋。颗粒增大，产生一个倾向于体相Ag(4d)的峰形，后者在覆盖层约5×10^{15}原子/厘米^{2}时完成，而且与用CNDO法计算和推广的Hucked法计算结果一致。可能因为表面污染，再加上颗粒大小的数据不精确，所以不能对能谱作更为详细的分析。尽管如此，上述数据还是证实了光致发射在回答涉及金属簇团的电子结构问题方面的潜在能力。

现在让我们把注意力由负载的金属催化剂转向一类独特的催化材料——沸石[178]。事先我们就可以预料到，由于沸石大部分的表面积是在结晶硅铝结构的内部，所以它会使XPS产生特殊的问题。另一方面高微孔结构又会允许有异常大的λ值，因此也允许对沸石晶体的化学代表性样品进行XPS分析。已有定量研究的结果表明，沸石表面组成与其体相组成有不同程度的偏离[179~181]。这些报告指出，由于涉及到一定程度的X射线诱导还原[182]带来的误差，也使得一些氧化/还原研究模糊不清。尽管如此，还是用XPS完成了许多有关沸石化学有意义的研究工作（参见[6，111，179～187]）。例如Defosse用XPS观察吡啶吸附在NH_4Y沸石上的方法测定了表面酸性。在真空下经不同温度加热沸石之后，室温下再把它暴露于吡啶气氛，经惰性气体保护转送到谱仪，于－90℃进行实验。对照Si(2p)峰，对结合能和峰强度进行仔细的校正，即可严格测量NH_3的损失和吸附的吡啶化学态。甚至把NH_4Y加热到400℃以上时N(1s)强度依然保留，这虽未预料到，但在以前的研究工作

中[6]也曾发现过。Defasse和Canesson认为这是键合在晶胞外表面的氮，可能是以一种氮化硅的形式存在。过去也曾有报告[186]说当150℃时沸石吸附了吡啶会把Si还原为Si°，这种发现可作为对上述生成氮化硅说法的一个支持。把N(1s)结合能与吡啶吸附的IR频率对活化温度的关系加以比较，就可看到XPS区分出了两种吸附态，其间隔约2eV，而且这两种吸附状态与Lewis酸中心和Brönsted酸中心上的吸附吡啶关联的非常好。对数据作定量处理的结果也表明，组分的变化出现在沸石晶体的外表面。

上面提到的若干篇文章，依据某些有关峰面积分析用以进行定量解释。在12家不同的实验室作巡回测试的结果表明：虽然在某个实验室精确度可能是好的，而各实验室之间的标准偏差却是大的，能量和强度校正需要很好地标准化[188]。引起强度变化的原因有多种，但其中之一可能是方程(8-19)～(8-23)中的D(E)项。对于选定的谱仪来说，对一个均匀的经过净化的样品，通过测定某一元素的不同动能谱峰即可建立D(E)。自然也需要附带地估计λ(E)项。虽然有失误，但人们还是进行了许多成功的定量研究和半定量分析，这其中包括Sharpen[189]和Dreiling的工作[190]。

在即将结束催化剂讨论之前，我们转向XPS的数据与催化活性之间的关系。先前引证过Brinen和Melera有关Rh的氧化与活性的关系[169]。虽然荷电效应通常给实验带来干扰，但Brinen发现它会提供表面电导性的测量，因此可以区分优、劣催化剂[161,164a]。Garberry等[191]使用XPS技术检测了一种银催化剂表面上因^{60}Co辐射-诱导而出现的Ca，并且关联了Ca的存在与催化剂乙烯氧化活性和选择性之间的关系。也有人[192]把XPS测定的表面Ni含量与镍-铬催化剂的H_2/H_2O交

换活性作了关联。在催化研究中想要观察表面中间物是很重要的，现已取得了若干结果。Angevine 和 Delgass[124]发现在Fisher-Tropsch合成催化剂的Ru粉末能谱图上有一个异常的O(1*s*)结合能峰，此种O(1*s*)类似于暴露在甲醇或水汽之后形成的O(1*s*)，但它不是由于在过剩H_2中的H_2O、或者CO_2、CO、O_2吸附造成的。根据这些数据推测Ru催化剂的表面可能有—OH或一种CH_xO_y配合物的高覆盖层。前已提到过[150]有人已对钼酸铋上氧化了的烃类—表面配合物作了类似研究。有关在$CoMoO_4$、MoO_3和MoO_2上丙酸和丙烯醛的反应研究较为详细[193]。结果表明酸的脱羧作用使表面上吸附的乙基离去，从而促使在MoO_2催化剂上进行的反应大为增强；而当加热时丙烯醛在MoO_3和$CoMoO_4$上被氧化、然后脱羧。反应可通过C(1*s*)、O(1*s*)、Mo(3*d*)峰与处理的关系进行跟踪。

8.5.3. 清净金属表面

上面的讨论结果证明XPS在帮助认识催化剂表面方面是成功的。但催化剂试样的低导电性和高孔隙性会使稀释工作复杂化，因而有碍于它的发展。但是有关在清净金属表面上吸附气体的实验研究，无论从几何学上还是从电性能上都比吸附在催化剂上简单。而且有关这种体系的文献也在随着谱仪超高真空性能的提高而迅速增加。现将一些代表性的结果汇总如下：

Ni(100)上吸附氧的XPS谱见8-14，这是氧吸附在多种金属上的一个典型代表。$E(O_{1s})=531.6eV$状态的化学吸附氧比$E(O'_{1s})=530.0eV$状态的吸附氧较弱，而529～530eV则是体相氧化物结合能的典型范围。但是，即使在低电子发射角下，仔细研究$Ni(2p_{3/2})$峰也不能证明有Ni^{2+}存在。另一方面，Ru[195]和W[196]的低角研究表明：特别是在氧的单层覆盖下，金属的内层电子分别位移0.3eV和0.9eV。对基底表面位移，结构上

和电性上的要求并不明显。从种种金属得到的结果可以认为，在非惊射电子出射角上所测到的内层电子峰上的基底位移，指示位置互换（渗透到晶格之中），或者指示由吸附引起的表面重构。氧肯定要破坏金属--金属键，后者允许金属的导电电子有高的屏蔽效能[16]，这点是值得商榷的。

通常吸附质的峰不会被基底的体相峰的贡献掩蔽掉，所以它们是气体表面相互干扰的良好指示者。关于在钨上不同的CO吸附态的内层能级电子谱位移，前已示于图8-3。在这里我们仅讨论在Ru(001)上的一系列结果。Fuggle[197]等证明在吸附气体的伴峰中包括着辅助的信息。对吸附在Ru(001)上的O_2和CO之O(1s)峰加以比较，这些作者发现起源于吸附氧主峰O(1s)的伴峰在9.6eV和12.5eV处，而来自吸附CO的O(1s)的主峰之伴峰则在7.0eV和16.6eV。人们颇有兴趣地注意到，在这种晶体Ru(001)的表面上，O_2的吸附仅仅给出一种状态即E(O_{1s})＝529.8eV，而CO的吸附给出一单个主O(1s)峰531.7eV[198]。位于9.6eV的伴峰可能来自金属Ru的背反射电子，因为清净金属的Ru峰在该能量处有一伴峰；但是，剩留的峰线似乎是由于从吸附质发射光电子过程中振激引起的。那些峰的存在承认了更多化学不尽相同的表面物种（参见[199]），但又提醒我们：利用吸附峰强度监测表面覆盖度必须充分考虑振激峰的强度。

如前讨论，价电子能直接反映吸附质的键性质。虽然用UV或同步回旋加速器辐射激发这些价电子引起的光致发射强度是比较高的，使用XPS也能得到有用的信息，但是净化过的清净Ru(001)和吸附了CO的Ru(001)这二者的能谱差异表明：存在着低于费米能级10.7eV和8eV的谱峰，而且它们的强度约为Ru价带强度的1/80[200]。这些谱峰与UPS结果非常一致。其

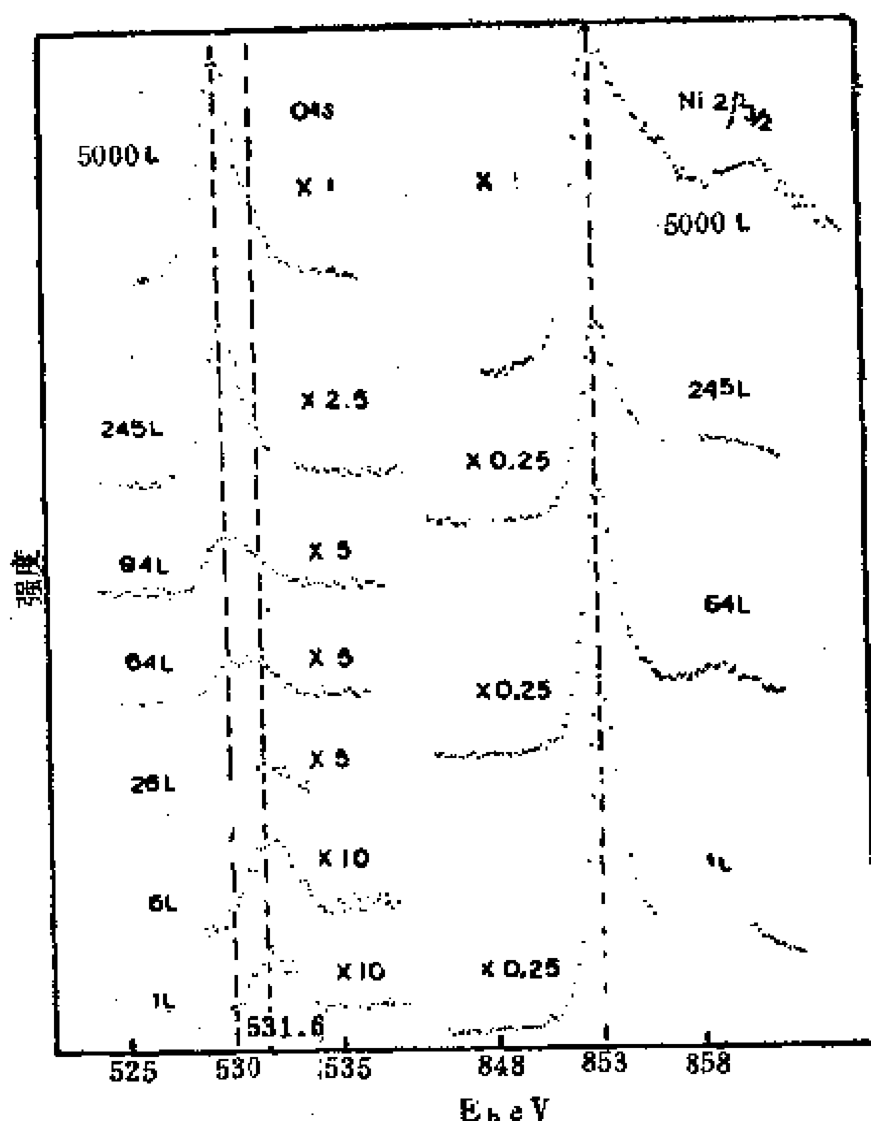


图 8-14 清净Ni(100)面暴露于10^{-8}～10^{-5}torrO_2的O(1s)和Ni($2p_{3/2}$)代表性谱图[194]

(各谱都在50°电子发射角的平面方向上记录，每谱强度标度各乘一图示的因子)

相对强度的变化，有力地支持了把低能量的峰看成为$1\pi+5\sigma$级引起的和把高能峰看成为4σ分子轨道引起的看法。这些实验

需要非常长的计数时间，有碍于XPS对吸附质价电子进行一般常规研究，但是它在峰的指赋方面是一种重要的辅助手段[200]。

XPS分析吸附质层的另一应用是监测表面反应。有关NO吸附的种种研究工作说明了这一点（参见〔201～204〕）。在低温下NO以分子状态吸附，给出的N(1*s*)结合能约为400eV，E(O1*s*)结合能在531eV处。加热时NO分解为成为$O_{吸}$和$N_{吸}$及一些N_2，剩留的$O_{吸}$和$N_{吸}$之1*s*结合能分别为529.5eV和397eV。这些XPS特别表明NO在以下条件下分解：Pt上，T>450K[201]；Ir上，T>320K[202]；Ni上，T～300K[203]，和Fe上，T～290K[204]。N(1*s*)结合能也很容易反映N_2和NH_3的分解[205]。此外，在低压反应过程中用XPS监测的表面覆盖度可和反应速度相关联，并且已用于CO在Ir上氧化的动力学表达式上[206]。最后我们注意到，像吸附质的结合能随覆盖度的变化而变化的这种现象[189,207,208]可以使我们从中理解到它所包括的重要化学内容。在计算化学位移上如果没有更为先进的理论，要想彻底了解吸附质的键性质是不可能的。

8.6 小结

XPS在研究催化剂的表面行为、组成、化学性质等方面的各种成功应用，证实了它是催化研究的一种重要手段。XPS技术的表面特性、几乎对所有元素的可用性、和对化学态的灵敏度都赋于它在了解范围广阔的催化剂问题方面有特别大的潜在能力。然而，获得此潜力的完备测量却不是常规的。例如计算全谱面积、估算平均自由程和校正谱仪方面的定量工作时要特别小心。如果催化剂组分不是均匀分布在催化剂的表面上，则需要从其它的试验得到辅助信息。要全面理解化学位移，需要

有关的原子始态、参考能级以及终态弛豫方面的知识。

尽管有这些困难，但已经取得了不同程度的成功。由于表面特殊性，任何能谱的变化对催化都可能是有意义的，因此，在选择为达到一个特定目标的最佳实验路线方面，或者对看上去相似催化剂寻找它们的动力学行为差异方面，光电子能谱与分析可作为有效的指南。XPS半定量分析和与卫星结构有关的化学位移倾向，常常会引导我们对催化化学有更为深刻的了解，这些了解可以通过跟踪能谱行为与表面处理的关系而得到证实。表面X光电子能谱还是一个正在迅速发展的领域，因此，我们有理由相信，由XPS本身、或者联合其它技术手段在认识催化剂的深度和广度方面前景是无限的。

文　献

[1] Einstein. A., *Ann. Phys. (Leipzig)* 17, 132 (1905).

[2] Siegbahn. K., ed., "Alpha-, Beta-, and Gamma-Ray Spectroscopy." North-Holland Publ., Amsterdam. 1965.

[3] Hagstrom, S., Nordling, C., and Siegbahn, K., *Z. Phys.* 178, 433 (1964).

[4] Siegbahn. K., Nordling. C., Fahlman, A., Nordberg, R., Hamrin, K., Hedman, J., Johansson, G., Bergmark T., Karlsson, S.-E., Lindgren, I., and Lindberg, B., *Nova Acta Regiae Soc. Sci. Ups.* (4) 20 (1967).

[5] Turner, D. W., Baker, A. D., Baker, C., and Brundle, C. R., "Molecular Photoelectron Spectroscopy; a Handbook of He 584Å Spectra." Wiley (Interscience), New York, 1970.

[6] Delgass, W. N., Hughes, T. R., and Fadley, C. S., *Catal. Rev.* **4**, 179 (1970).
[7] Brinen, J. S., Schmitt, J. L., Doughman, W. R., Achorn, P. J., Siegel, L. A., and Delgass, W. N., *J. Catal.* **40**, 295 (1975).
[8] Yates, J. T., Jr., Madey, T. E., and Erickson, N. E., *Surface Sci.* **43**, 257 (1974).
[9] Scofield, J. H., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **8**, 129 (1976).
[10] Carlson, T. A., and McGuire, G. E., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1**, 161 (1972).
[11] Siegbahn, K., Nordling, C., Johansson, G., Hedman, J., Hedén, P. F., Hamrin, K., Gelius, U., Bergmark, T., Werme, L. O., Manne, R., and Baer, Y., "ESCA Applied to Free Molecules." North-Holland Publ., Amsterdam, 1971.
[12] Carlson, T. A., "Photoelectron and Auger Spectroscopy." Plenum, New York, 1975.
[13] Hercules, D. M., *Anal. Chem.* **48**, 294R (1976).
[14] Menzel, D., *J. Vac. Sci. Technol.* **12**, 313 (1975).
[15] Shirley, D. A., *Adv. Chem. Phys.* **23**, 85 (1973).
[16] Brundle, C. R., *Surface Sci.* **48**, 99 (1975).
[17] Hagstrum, H. D., Rowe, J. E., and Tracey, J. C., *in* "Experimental Methods in Catalytic Research" (R. B. Anderson and P. T. Dawson, eds.), Vol. 3, p. 42. Academic Press, New York, 1976.
[18] Vedrine, J. C., *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* **1**, 285 (1976).
[19] Haber, J., *Z. Chem.* **11**, 421 (1976).
[20] Shirley, D. A., ed., "Electron Spectroscopy." North-Holland Publ., Amsterdam, 1972.
[21] Second International Conference on Electron Spectroscopy, Namur, Belgium, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **5** (1974).
[22] Fadley, C. S., Hagstrom, S. B. M., Klein, M. P., and Shirley, D. A., *J. Chem. Phys.* **48**, 3779 (1968).
[23] Davis, D. W., and Shirley, D. A., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **3**, 137 (1974).
[24] Basch, H., *Chem. Phys. Lett.* **5**, 337 (1970).
[25] Schwartz, M. E., *Chem. Phys. Lett.* **6**, 631 (1970).
[26] Pople, J. A., Santry, D. P., and Segal, G. A., *J. Chem. Phys.* **43**, S129 (1965).
[27] Gelius, U., Hedén, P. F., Hedman, J., Lindberg, B. J., Manne, R., Nordberg, R., Nordling, C., and Siegbahn, K., *Phys. Scr.* **2**, 70 (1970).
[28] Hillier, I. H., Saunders, V. R., and Wood, M. H., *Chem. Phys. Lett.* **1**, 323 (1971).
[29] Svensson, S., Mårtensson, N., Basilier, E., Malmqvist, P. Å., Gelius, U., and Siegbahn, K., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **9**, 51 (1976).
[30] Jen, J. S., and Thomas, T. D., *Phys. Rev.*, in press (1978).
[31] Kim, K. S., O'Leary, T. J., and Winograd, N., *Anal. Chem.* **45**, 2213 (1973).
[32] Nicolaides, C. A., *Chem. Phys. Lett.* **19**, 69 (1973).
[33] Beck, D. R., and Nicolaides, C. A., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **8**, 249 (1976).
[34] Bagus, P. S., *Phys. Rev. A* **139**, 619 (1965).
[35] Schwartz, M. E., *Chem. Phys. Lett.* **5**, 50 (1970).
[36] Koopmans, T., *Physica (Utrecht)* **1**, 104 (1933).
[37] Shirley, D. A., *Chem. Phys. Lett.* **16**, 220 (1973).
[38] Citrin, P. H., and Thomas, T. D., *J. Chem. Phys.* **57**, 4446 (1972).
[39] Jolly, W. L., and Hendrickson, D. N., *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1863 (1970).
[40] Jolly, W. L., and Perry, W. B., *Inorg. Chem.* **13**, 2686 (1974).
[41] Hedin, L., and Johansson, G., *J. Phys. B* **2**, 1336 (1969).
[42] Slater, J. C., "Quantum Theory of Atomic Structure," Vol. 2, p. 287. McGraw-Hill, New York, 1960.
[43] Mann, J. B., Rep. LASL-3690, Los Alamos Sci. Lab, Los Alamos, New Mexico (1967).
[44] Davis, D. W., and Shirley, D. A., *Chem. Phys. Lett.* **15**, 185 (1972).
[45] Ley, L., Kowalczyk, S. P., McFeeley, F. R., Pollak, R. A., and Shirley, D. A., *Phys. Rev. B* **8**, 2392 (1973).

[46] Kowalczyk, S. P., Ley, L., McFeely, F. R., Pollak, R. A., and Shirley, D. A., *Phys. Rev.* **8**, 3583 (1973).
[47] Citrin, P. H., and Hamann, D. R., *Phys. Rev. B* **10**, 4948 (1974).
[48] Watson, R. E., Perlman, M. L., and Herbst, J. F., *Phys. Rev. B* **13**, 2358 (1976).
[49] Johnson, K. H., and Messmer, R. P., *J. Vac. Sci. Technol.* **11**, 236 (1974).
[50] Sherwood, P. M. A., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **72**, 1791 (1976).
[51] Gadzuk, J. W., *J. Vac. Sci. Technol.* **12**, 289 (1975).
[52] Gadzuk, J. W., *Phys. Rev. B* **14**, 2267 (1976).
[53] Grimley, T. B., and Bernasconi, G. F., *J. Phys. C* **8**, 2423 (1975).
[54] Demuth, J. E., and Eastman, D. E., *Phys. Rev. Lett.* **32**, 1123 (1974).
[55] Allyn, C. L., Gustafsson, T., and Plummer, E. W., *Chem. Phys. Lett.* **47**, 127 (1977).
[56] Herring, C., and Nichols, M. H., *Rev. Mod. Phys.* **21**, 185 (1949).
[57] Applebaum, J. A., *in* "Surface Physics of Materials" (J. M. Blakely, ed.), Vol. 1, p. 79. Academic Press, New York, 1975.
[58] Hagstrum, H. D., *Surface Sci.* **54**, 197 (1976).
[59] Kim, K. S., and Winograd, N., *Chem. Phys. Lett.* **30**, 91 (1975).
[60] Wagner, C. D., and Biloen, P., *Surface Sci* **35**, 82 (1973).
[61] Wagner, C. D., *Anal. Chem.* **44**, 967 (1972).
[62] Wagner, C. D., *Discuss Faraday Soc.*, **60**, 291 (1975).
[63] Wagner, C. D., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **10**, 305 (1977).
[64] Moddeman, W. E., Carlson, T. A., Krause, M. O., Pullen, B. P., Bull, W. E., and Schweitzer, G. K., *J. Chem. Phys.* **55**, 2317 (1971).
[65] Grant, J. T., and Hooker, M. P., *Solid State Commun.* **19**, 111 (1976)
[66] Shirley, D. A., *Chem. Phys. Lett.* **17**, 312 (1972).
[67] Shirley, D. A., *Phys. Rev. A* **7** 1520 (1973).
[68] Kowalczyk, S. P., Ley, L., McFeely, F. R., Pollak, R. A., and Shirley, D. A., *Phys. Rev. B* **9**, 381 (1974).
[69] Kowalczyk, S. P., Pollak, R. A., McFeely, F. R., Ley, L., and Shirley, D. A., *Phys. Rev. B* **8**, 2387 (1973).
[70] Kim, K. S., Gaarenstroom, S. W., and Winograd, N., *Phys. Rev. B* **14**, 2281 (1976).
[71] Ley, L., Kowalczyk, S. P., McFeely, F. R., and Shirley, D. A., *Phys. Rev. B* **10**, 4881 (1974).
[72] Fadley, C. S., Shirley, D. A., Freeman, A. J., Bagus, P. S., and Mallow, J. V., *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1397 (1969).
[73] Fadley, C. S., and Shirley, D. A., *Phys. Rev. A* **2**, 1109 (1970).
[74] Hüfner, S., and Wertheim, G. K., *Phys. Rev. B* **7**, 2333 (1973).
[75] Kowalczyk, S. P., Ley, L., McFeely, F. R., and Shirley, D. A., *Phys. Rev. B* **11**, 1721 (1975).
[76] Carver, J. C., Schweitzer, G. K., and Carlson, T. A., *J. Chem. Phys.* **57**, 973 (1972).
[77] Frost, D. C., Ishitani, A., and McDowell, C. A., *Mol. Phys.* **24**, 861 (1972).
[78] Mahan, G. D., *Phys. Rev.* **163**, 612 (1967).
[79] Doniach, S., and Sunjic, M., *J Phys. C* **3**, 285 (1970)
[80] Citrin, P. H., *Phys. Rev. B* **8**, 5545 (1973).
[81] Hüfner, S., Wertheim, G. K., and Buchanan, D. N. E., *Chem. Phys. Lett.* **24**, 527 (1974).
[82] Wertheim, G. K., and Rosencwaig, A., *Phys. Rev. Lett.* **26**, 1196 (1971).
[83] Stern, E. A., and Ferrell, R. A., *Phys. Rev.* **120**, 130 (1960).
[84] Powell, C. J., and Swan, J. B., *Phys. Rev.* **118**, 640 (1960).
[85] Powell, C. J., and Swan, J. B., *Phys. Rev.* **115**, 869 (1959).
[86] Swingle, R. S., and Riggs, W. M., *Crit Rev. Anal. Chem.* **5**, 267 (1975).
[87] Fuggle, J. C., Fabian, D. J., and Watson, L. M., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **9**, 99 (1976).

[88] Shaw, R. W., Jr., and Thomas, T. D., *Phys. Rev. Lett.* **29**, 689 (1972).
[89] Citrin, P. H., and Hamann, D. R., *Phys. Rev. B* **15**, 2923 (1977).
[90] Citrin, P. H., Eisenberger, P., and Hamann, D. R., *Phys. Rev. Lett.* **33**, 965 (1974).
[91] Apai, G., Wehner, P. S., Stöhr, J., Williams, R. S., and Shirley, D. A., *Solid State Commun.* in press (1978).
[92] Demuth, J. E., and Eastman, D. E., *Phys. Rev. B* 13, 1523 (1976).
[93] Linnett, J., Perry, D., and Egelhoff, W., Jr., *Chem. Phys. Lett.* **36**, 436 (1975).
[94] Gadzuk, J. W., *Surface Sci* **53**, 132 (1975).
[95] Waclawski, B. J., and Herbst, J. F., *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1594 (1975).
[96] Herbst, J. F., *Phys. Rev. B* **15**, 3720 (1977).
[97] Ross, P. N., Jr., Kinoshita, K., and Stonehart, P., *J. Catal.* **32**, 163 (1974).
[98] Palmberg, P. W., and Rhodin, T. N., *J. Appl. Phys.* **39**, 2425 (1968).
[99] Quinn, J. J., *Phys. Rev.* **126**, 1453 (1962).
[100] Tracy, J. C., *J. Vac. Sci. Technol.* **11**, 280 (1974).
[101] Powell, C. J., *Surface Sci* **44**, 29 (1974).
[102] Penn, D. R., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **9**, 29 (1976).
[103] Penn, D. R., *Phys. Rev.* in press (1978).
[104] Fraser, W. A., Florio, J. V., Delgass, W. N., and Robertson, W. D., *Surface Sel.* **36**, 661 (1973).
[105] Henke, B. L., *Phys. Rev. A* **6**, 94 (1972).
[106] Brillson, L. J., and Caesar, G. P., *Surface Sci.* **58**, 457 (1976).
[107] Bouwman, R., and Biloen, P., *Surface Sci.* **41**, 348 (1974).
[108] Fadley, C. S., and Bergström, S. A. L., *Phys. Lett. A* **35**, 375 (1971).
[109] Fadley, C. S., Baird, R., Siekhaus, W., Novakov, T., and Bergström, S. A. L., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **4**, 93 (1974).
[110] Holloway, P. H., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **7**, 215 (1975).
[111] Minachev, Kh. M., Antoshin, G. V., Shpiro, E. S., and Navruzov, T. A., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* p. 2134 (1973).
[112] Angevine, P. J., Vartuli, J. C., and Delgass, W. N., *Proc. Int. Cong. Catal. 6th, London, 1976* **2**, 611 (1977).
[113] Brinen, J. S., and Schmidt, J. L., *J. Catal.* **45**, 274 (1976).
[114] Baird, R. J., Fadley, C. S., Kawamoto, S. K., Mehta, M., Alvarez, R., and Silva, J. A., *Anal. Chem.* **48**, 843 (1976).
[115] Fadley, C. S., and Bergström, S. Å. L., *in* "Electron Spectroscopy" (D. A. Shirley, ed.), p. 223. North-Holland Publ., Amsterdam, 1972.
[116] Apai, G., Stohr, J., Williams, R. S., Wehner, P. S., Kowalczyk, S. P., and Shirley, D. A., *Phys. Rev. B* **15**, 584 (1977).
[117] Siegbahn, K., *in* "Electron Spectroscopy" (D. A. Shirley, ed.), p. 15. North-Holland Publ., Amsterdam, 1972.
[118] Gelius, U., Basilier, E., Svensson, S., and Siegbahn, K., Rep. UUIP-817. Univ. of Uppsala, Uppsala (1973).
[119] Krause, M. O., *Chem. Phys. Lett.* **10**, 65 (1971).
[120] Banna, M. S., and Shirley, D. A., *Chem. Phys. Lett.* **33**, 441 (1975).
[121] Hnatowich, D. J., Hudis, J., Perlman, M. L., and Ragaini, R. C., *J. Appl. Phys.* **42**, 4883 (1971).
[122a] Huchital, D. A., and McKeon, R. T., *Appl. Phys. Lett.* **20**, 158 (1972).
[122b] Brinen, J. S., *Acc. Chem. Res.* **9**, 86 (1976).
[123] Hammond, J. S., Gaarenstroom, S. W., and Winograd, N., *Anal. Chem.* **47**, 2193 (1975).
[124] Angevine, P. J., and Delgass, W. N., *A.I.Ch.E. Ann. Meet., 69th*, Chicago Ill., *1976*, Fiche 83, Paper 55a.
[125] Kuyatt, C. E., and Simpson, J. A., *Rev. Sci. Instrum.* **38**, 103 (1967)

[126] Helmer, J. C., and Weichert, N. H., *Appl. Phys. Lett.* **13**, 266 (1968).
[127] Sar-el, H. Z., *Rev. Sci. Instrum.* **38**, 1210 (1967).
[128] Fadley, C. S., Miner, C. E., and Hollander, J. M., *Appl. Phys. Lett.* **15**, 223 (1969).
[129] Huchital, D. A., and Rigden, J. D., *in* "Electron Spectroscopy" (D. A. Shirley, ed.), p. 79. North-Holland Publ., Amsterdam, 1972.
[130] Lee, J. D., *Rev. Sci. Instrum.* **43**, 2191 (1972).
[131] Carlson, T. A., "Photoelectron and Auger Spectroscopy," p. 54. Plenum, New York, 1975.
[132] Kindlmann, P. J., and Kultsar, E., unpublished report, Dep. Eng. Appl. Sci., Yale Univ., New Haven, Connecticut (1973).
[133] Johansson, G. J., Hedman, J., Berndtsson, A., Klasson, M., and Nilsson, R., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2**, 295 (1973).
[134] Wertheim, G. K., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **6**, 239 (1975).
[135] Fadley, C. S., and Shirley, D. A., *Phys. Rev. Lett.* **14**, 980 (1968).
[136] Beatham, N., and Orchard, A. F., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **9**, 129 (1976).
[137] Krause, M. O., Carlson, T. A., and Dismukes, R. D., *Phys. Rev.* **170**, 37 (1968).
[138] Barrie, A., and Street, F. J., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **7**, 1 (1975).
[139] Wertheim, G. K., and Hüfner, S., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 1701 (1976).
[140] Williams, F. L., and Nason, D., *Surface Sci.* **45**, 377 (1974).
[141] Kim, K. S., and Winograd, N., *Surface Sci.* **43**, 625 (1974).
[142] Kim, K. S., and Winograd, N., *J. Catal.* **35**, 66 (1974).
[143] Winograd, N., Baitinger, W. E., Amy, J. W., and Munarin, J. A., *Science* **184**, 565 (1974).
[144] Asami, K., Hashimoto, K., Masumoto, T., and Shimodaira, S., *Corros. Sci.* **16**, 909 (1976).
[145] Castle, J. E., and Nasserion-Riabi, M., *Corros. Sci.* **15**, 537 (1975).
[146] Mavel, G., Escard, J., Costa, P., and Castaing, J., *Surface Sci.* **35**, 109 (1973).
[147] Wolfs, M. W. J., and Batist, P. A., *J. Catal.* **32**, 25 (1974).
[148] Matsuura, I., and Wolfs, M. W. J., *J. Catal.* **37**, 174 (1975).
[149] Noterman, T., Keulks, G. W., Skliarov, A., Maximov, Y., Margolis, L. Y., and Krylov, O. V., *J. Catal.* **39**, 286 (1975).
[150] Grzybowska, B., Haber, J., Marczewski, W., and Ungier, L., *J. Catal.* **42**, 327 (1976).
[151] Bouwman, R., Toneman, L. H., and Holscher, A. A., *Surface Sci* **35**, 8 (1973).
[152] Bouwman, R., Toneman, L. H., and Holscher, A. A., *Vacuum* **23**, 163 (1973).
[153] Wagner, C. D., *Anal. Chem.* **44**, 1050 (1972).
[154] Biloen, P., and Pott, G. T., *J. Catal.* **30**, 169 (1973).
[155] Cimino, A., and DeAngelis, B. A., *J. Catal.* **36**, 11 (1975).
[156] Whan, D. A., Barber, M., and Swift, P., *Chem. Comm.* p. 198 (1972).
[157] Cimino, A., DeAngelis, B. A., Luchetti, A., and Minelli, G., *J. Catal.* **45**, 316 (1976).
[158] Best, S. A., Squires, R. G., and Walton, R. A., *J. Catal.* **47**, 292 (1977).
[159] Grimblot, J., Bonnelle, J. P., and Beaufils, J. P., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **8**, 437 (1976).
[160] Grimblot, J., and Bonnelle, J. P., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **9**, 449 (1976).
[161] Brinen, J. S., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **5**, 377 (1974).
[162] Armour, A. W., Mitchell, P. C. H., Folkesson, B., and Larsson, R., *J. Less-Common Met.* **36**, 361 (1974).
[163] Aptekar, E. L., Chadinov, M. G., Alekseev, A. M., and Krylov, O. V., *React. Kinet. Catal. Lett.* **1**, 493 (1974).
[164a] Friedman, R. M., Declerck-Grimee, R. I., and Fripiat, J. J., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **5**, 437 (1974).

[164b] Brinen, J. S., and Armstrong, W. D., *J. Catal.* **54**, 57 (1978).
[165] Ng, K. T., and Hercules, D. M., *J. Phys. Chem.* **80**, 2094 (1976).
[166] Patterson, T. A., Carver, J. C., Leyden, D. E., and Hercules, D. M., *J. Phys. Chem.* **80**, 1700 (1976).
[167] Walton, R. A., *J. Catal.* **44**, 335 (1976).
[168] Hall, W. K., and LoJacono, M., *Proc. Int. Congr. Catal., 6th, London, 1976* 1, 246 (1977).
[169] Brinen, J. S., and Melera, A., *J. Phys. Chem.* **76**, 2525 (1972).
[170] Norton, P. R., Tapping, R. G., and Goodale, J. W., *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 446 (1977).
[171] Escard, J., Pontvianne, B., Chenebaux, M. T., and Cosyns, J., *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 2399 (1975).
[172] Escard, J., Pontvianne, B., Chenebaux, M. T., and Cosyns, J., *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 349 (1976).
[173] Escard, J., Leclère, C., and Contour, J. P., *J. Catal.* **29**, 31 (1973).
[174] Leclère, C., Contour, J. P., and Pannetier, G., *Ann. Chim. (Paris)* **9**, 221 (1974).
[175] Escard, J., Pontvianne, B., and Contour, J. P., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **6**, 17 (1975).
[176] Hammond, J. S., and Winograd, N., *J. Electrochem. Soc.* **124**, 826 (1977).
[177] Mason, M. G., and Baetzold, R. C., *J. Chem. Phys.* **64**, 271 (1976).
[178] Breck, D. W., "Zeolite Molecular Sieves." Wiley, New York, 1974.
[179] Tempere, J., Delafosse, D., and Contour, J., *Chem. Phys. Lett.* **33**, 95 (1975).
[180] Knecht, J., and Stork, G., *Z. Anal. Chem.* **283**, 105 (1977).
[181] Barr, T., to be published.
[182] Defosse, C., Friedman, R. M., and Fripiat, J., *Bull. Chim. Soc. Fr.* p. 1513 (1975).
[183] Minachev, Kh. M., Antoshin, G. V., Shpiro, E. S., and Isakov, Ya. I., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* p. 2131 (1973).
[184] Gyula, G., Nefedov, V. I., and Szalin, J. W., *Magy. Kem. Foly.* **80**, 517 (1974).
[185] Minachev, Kh., Antoshin, G. V., Yusifoc, Y. A., and Shpiro, E. S., *React. Kinet. Catal. Lett.* **4**, 137 (1976).
[186] Defosse, C., Canesson, P., and Delmon, B., *J. Phys. Chem.* **80**, 1028 (1976).
[187] Defosse, C., and Canesson, P., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **72**, 2565 (1976).
[188] Madey, T. E., Wagner, C. D., and Joshi, A., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **10**, 359 (1977).
[189] Sharpen, L. H., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **5**, 369 (1974).
[190] Dreiling, M. J., *Surface Sci.* **71**, 231 (1978).
[191] Carberry, J. J., Kuczynski, G. C., and Martinez, E., *J. Catal.* **26**, 247 (1972).
[192] McIntyre, N. S., Sagert, N. H., and Pouteau, R. M. L., *Can. J. Chem.* **51**, 1670 (1973).
[193] Haber, J., Marczewski, W., Stoch, J., and Ungier, L., *Proc. Int. Cong. Catal., 6th, London, 1976* **2**, 827 (1977).
[194] Krishnan, N. G., Delgass, W. N., and Robertson, W. D., *Surface Sci.* **57**, 1 (1976).
[195] Fuggle, J. C., and Menzel, D., *Chem. Phys. Lett.* **33**, 37 (1975).
[196] Barrie, A., and Bradshaw, A. M., *Physics Lett. A* **55**, 306 (1975).
[197] Fuggle, J. C., Madey, T. E., Steinkilberg, M., and Menzel, D., *Chem. Phys. Lett.* **33**, 233 (1975).
[198] Fuggle, J. C., Madey, T. E., Steinkilberg, M., and Menzel, D., *Surface Sci.* **52**, 521 (1975).
[199] Fuggle, J. C., Umbach, E., Feulner, P., and Menzel, D., *Surface Sci.* **64**, 69 (1977).
[200] Fuggle, J. C., Madey, T. E., Steinkilberg, M., and Menzel, D., *Phys. Lett. A* **51**, 163 (1975).
[201] Bonzel, H. P., and Pirug, G., *Surface Sci.* **62**, 45 (1977).
[202] Zhdan, P. A., Boreskov, G. K., Egelhoff, W. F., Jr., and Weinberg, W. H., *J. Catal.* **45**, 281 (1976).

[203] Brundle, C. R., *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 301 (1976).
[204] Kishi, K., and Roberts, M. W., *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **352**, 289 (1976).
[205] Kishi, K., and Roberts, M. W., *Surface Sci.* **62**, 252 (1977).
[206] Zhdan, P. A., Boreskov, G. K., Edelhoff, W. F., Jr., and Weinberg, W. H., *Surface Sci.* **61**, 377 (1976).
[207] Yates, J. T., and Erickson, N. E., *Surface Sci.* **44**, 489 (1974).
[208] Krishnan, N. G., Delgass, W. N., and Robertson, W. D., to be published.